

# ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 83

## 1. Die Einwirkung der Wärmebewegung der Kristallatome auf Intensität, Lage und Schärfe der Röntgenspektrallinien; von Ivar Waller

### Einleitung und Inhaltsübersicht

Seit dem Erscheinen der Arbeiten von Debye über den Einfluß der Wärmebewegung der Kristallatome auf die Röntgeninterferenzen ist diese Frage in mehreren Arbeiten behandelt.<sup>1)</sup> Die zuletzt erwähnte, neuerdings publizierte Untersuchung von v. Laue hat den Zweck, den Dopplereffekt genauer zu berücksichtigen, als dies in den früheren Arbeiten auf diesem Gebiet geschehen war. v. Laue gelangt dabei wesentlich zu einer Formel, welche ich früher gegeben habe. Ich zeige hier u. a. näher, wie es kommt, daß der Dopplereffekt schon in den früheren Arbeiten in genügender Näherung berücksichtigt worden war. Wegen der größeren Einfachheit der älteren Methode gegenüber derjenigen von v. Laue ist eine solche Untersuchung von Bedeutung.

Die Messungen von James<sup>2)</sup>, bei denen das Reflexionsvermögen von Steinsalz für MoK  $\alpha$ -Strahlung bei verschiedenen Temperaturen untersucht wird, scheinen für die Prüfung der Theorie sehr bedeutungsvoll zu sein. Besonders gilt das für diejenigen Messungen, welche sich auf Zimmertemperatur und Temperatur der flüssigen Luft beziehen. Die Kurven in Fig. 1 geben die theoretische Temperaturabhängigkeit der Intensität für die Reflexionen 300 und 400 nach einer von mir ge-

1) P. Debye, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. S. 738. 1913, Ann. d. Phys. 43. S. 49. 1914; M. v. Laue, Ann. d. Phys. 42. S. 1561. 1913; E. Schrödinger, Phys. Ztschr. 15. S. 79 und 497. 1914; H. Faxén, Ann. d. Phys. 17. S. 615. 1918 und Ztschr. f. Phys. 17. S. 266. 1923; L. Brillouin, Ann. d. Phys. 17. S. 88. 1922; I. Waller, Ztschr. f. Phys. 17. S. 398. 1923 und Dissertation, Upsala 1925 (im folgenden als Diss. bezeichnet); M. v. Laue, Ann. d. Phys. 81. S. 877. 1926.

2) R. W. James, Phil. Mag. 49. S. 585. 1925. Manchester Proc. 71. 1926.

Not to  
be taken  
from  
Room

gegebenen Formel.<sup>1)</sup> Daneben sind die von James gemessenen Intensitäten angegeben. Die Intensität bei Zimmertemperatur (etwa 290° abs.) ist gleich eins gesetzt. Der Vergleich fällt bei Temperaturen bis zu etwa 500° abs. ziemlich günstig aus. Zu bemerken ist, daß beim Zeichnen der theoretischen Kurven die durch die Wärmebewegung zerstreute Strahlung vernach-

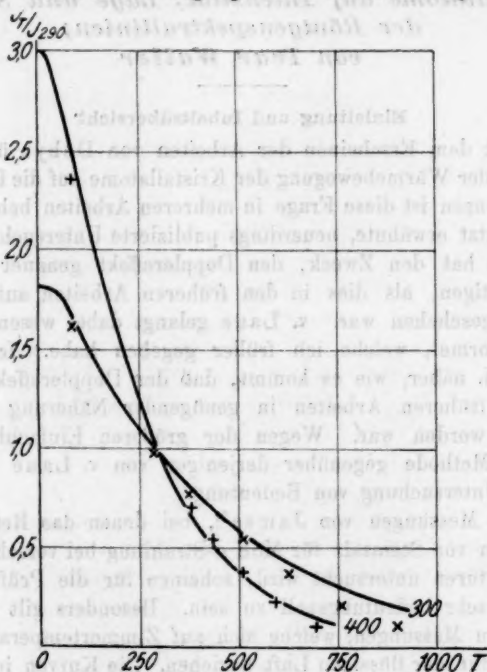


Fig. 1

lässigt wurde. Die Abweichungen bei niedriger Temperatur würden sonst wahrscheinlich kleiner werden. Die Abweichungen bei hohen Temperaturen dürften verschiedene Ursachen haben, ich komme unten auf diese Frage zurück.

1) Diss. Teil I, § 2. Diese Kurven sind durch Einführung der charakteristischen Temperatur (nach Debye) und der mittleren Atommasse berechnet. Die Verschiedenheit der Wärmefaktoren der beiden Atomarten ist nicht berücksichtigt, was bei diesen Reflexionen keinen erheblichen Fehler herbeiführen dürfte.

Einu

Prob  
eines  
von  
und  
ein  
Wär  
und  
Lösu  
Form

der  
allge  
besch  
ziere  
in d  
die  
pera  
Inter  
Kris  
des  
Art  
abhä  
gege  
nach  
Bei  
groß  
bei  
dem  
der  
Kris  
beka  
fläch  
Für  
mit  
weiß  
und

Vgl.

Die theoretischen Untersuchungen über das vorliegende Problem haben zunächst an die Lauesche Interferenztheorie eines kleinen Kristallstücks angeknüpft. Darauf bezieht sich die von Debye für ein einfaches kubisches Gitter gegebene Formel und eine von mir gegebene neue Formel, welche zudem für ein allgemeines Gitter gültig ist. Die Berücksichtigung der Wärmebewegung in der „dynamischen Theorie“ von Darwin und Ewald ist schwieriger. Ich habe versucht, eine angenäherte Lösung dieses Problems zu geben, wobei von der Ewaldschen Form der Theorie ausgegangen wurde.

Die Veränderung des Hauptteils der Intensität infolge der Wärmebewegung kann, wie ich früher hervorgehoben habe, allgemein durch die Einführung gewisser Wärmefaktoren  $e^{-M}$  beschrieben werden, womit diejenigen Größen  $\varphi$  zu multiplizieren sind, welche das Streuungsvermögen der einzelnen Atome in der Basisgruppe des Gitters charakterisieren. Demnach ist die Abhängigkeit des Hauptteils der Intensität von der Temperatur gegeben, wenn nur die funktionale Beziehung zwischen Intensität und „Strukturfaktor“<sup>1)</sup> bekannt ist. Für ein kleines Kristallstück ist die Intensität bekanntlich mit dem Quadrat des Strukturfaktors proportional. Bei einem Gitter mit einer Art von Atomen wird also in diesem Fall die Temperaturabhängigkeit der Intensität durch den Faktor  $(e^{-M})^2 = e^{-2M}$  gegeben. Die Größe  $M$  kann beim einfachen kubischen Gitter nach einer von Debye gegebenen Regel ausgerechnet werden. Bei komplizierteren Gittern stößt die Berechnung von  $M$  auf große Schwierigkeiten. In vielen Fällen ist bekanntlich auch bei größeren Kristallstücken (z. B. Steinsalz) die Intensität mit dem Quadrat des Strukturfaktors proportional, was sich nach der Mosaiktheorie von Darwin deuten läßt. Auch für solche Kristalle ist also die Temperaturabhängigkeit der Intensität bekannt. Bei einem tiefen idealen Kristall mit ebener Oberfläche ist die Intensität mit dem Strukturfaktor proportional. Für ein einfaches Gitter wird in diesem Fall die Intensität mit  $e^{-M}$  proportional. In anderen Fällen (z. B. bei Kalkspat) weiß man nur wenig über die Beziehung zwischen Intensität und Strukturfaktor. Der Vergleich der interessanten Messungen

1) „Strukturfaktor“ bedeutet etwa dasselbe wie „Strukturamplitude“. Vgl. P. P. Ewald, Handbuch der Physik (Geiger und Scheel) Bd. XXIV.

von Nies<sup>1)</sup> mit der Theorie läßt sich deshalb kaum noch durchführen.

In den bisherigen Untersuchungen über dieses Problem hat man durchweg mit einem Ansatz für die potentielle Energie des Gitters gerechnet, welche in den Atomverrückungen quadratisch ist. Dies kann nur in erster Näherung erlaubt sein. Werden auch Glieder dritten Grades in der potentiellen Energie berücksichtigt, ist nach den Theorien der Wärmeausdehnung der Kristalle von Debye und von Born zu erwarten, daß man der Temperaturabhängigkeit der Lagen der Röntgenspektrallinien Rechnung tragen kann. Ferner ist zu erwarten, daß eine andere Formel für die Temperaturabhängigkeit der Intensität herauskommen soll. Ich zeige hier, daß beides der Fall ist, und daß man in dieser Weise vielleicht eine bessere Übereinstimmung mit den Messungen erreichen kann.<sup>2)</sup>

Es sei noch auf einige andere Vernachlässigungen der Theorie hingewiesen, welche ein Versagen der Theorie für hohe Temperaturen hervorrufen können. Wir haben hier so gerechnet, als ob die Atome aufeinander nur mit solchen Kräften wirken würden, die von den gegenseitigen Abständen der Atome abhängen. Ferner ist von einer Temperaturabhängigkeit des Streuungsfaktoren  $\varphi$  abgesehen. Es ist aber andererseits ganz klar, daß die Atome bei den Wärmeschwingungen „deformiert“ werden müssen. Diese Umstände könnte man vielleicht dadurch berücksichtigen, daß man, wie Born es in seiner Gittertheorie macht, die Kerne und die Elektronen als Gitterpartikel betrachtet. Das würde die angegebenen kritischen Bemerkungen meiner allgemeinen Formeln nicht treffen. Wegen des noch unbekannten Mechanismus des Streuungsvorgangs sind doch exaktere Betrachtungen über diese Frage kaum möglich.

1) E. Nies, Ann. d. Phys. 79. S. 673. 1926.

2) Die unten (in § 5) gegebene Behandlung des eindimensionalen Gitters habe ich schon im Jahre 1925 durchgeführt und die Ergebnisse auf einer von Prof. P. P. Ewald angeordneten Röntgenkonferenz vorgetragen. (Über diese Konferenz vgl. Bragg, Darwin und James, Phil. Mag. 60. S. 897. 1926). Aus dieser Behandlung geht die Bedeutung der Glieder dritten und vierten Grades der potentiellen Energie klar hervor. Neuerdings hat auch v. Laue auf die Bedeutung einer Erweiterung der Theorie in dieser Richtung hingewiesen.



Der Inhalt der vorliegenden Arbeit ist in Kürze der folgende:

§ 1. Es wird gezeigt, daß in den früheren Arbeiten auf diesem Gebiet der Dopplereffekt schon in genügender Näherung berücksichtigt worden ist, was im Einklang mit dem Ergebnis von v. Laue ist (vgl. oben).

§ 2. Wir geben Formeln an, welche zeigen, daß die durch die Wärmebewegung zerstreute Strahlung unter Umständen einen ziemlich erheblichen Beitrag (mehrere Prozent des Gesamtwertes) zur gemessenen Intensität einer Spektrallinie gibt. Diese Untersuchung dürfte die Frage von der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Schärfe der Röntgenspektrallinien näher beleuchten.

§ 3. Die in den Atomverrückungen kubischen Glieder der potentiellen Energie des Gitters werden berücksichtigt. Wir zeigen, zunächst mit Anwendung der klassischen Statistik, daß sich dadurch diejenige Verschiebung der Röntgenspektrallinien mit der Temperatur ergibt, welche der Wärmeausdehnung des Kristalls entspricht.<sup>1)</sup> Es wird ein quantenstatistischer Wahrscheinlichkeitsansatz angegeben, welcher zu demselben Ergebnis führt.

§ 4. Wir betrachten ein spezielles Gitter mit freien Randatomen, wo jedes andere Atom in seinen Schwingungen nur von den sechs nächsten Nachbaratomen beeinflusst wird. Wir geben die exakten Normalkoordinaten dieses Gitters und untersuchen einige für die in § 3 dargestellte Theorie wichtige Gittersummen. Es wird direkt bewiesen, daß in diesem Fall die Darstellung der Wärmeausdehnung als homogene Verzerrung des Gitters möglich ist.

§ 5. Die Einwirkung der Glieder dritten Grades der potentiellen Energie in zweiter Näherung und die Einwirkung der Glieder vierten Grades in erster Näherung wird bei einem eindimensionalen Gitter untersucht. Man kann daraus schließen, daß beim einatomigen dreidimensionalen Gitter die Größe  $M$  auch Glieder zweiten Grades in  $T$  enthalten muß, welche sich insbesondere bei hoher Temperatur geltend machen.

1) Die gleichzeitige Änderung der relativen Lagen der Atome in einer Elementarzelle dürfte zur Deutung der Ergebnisse von Gibbs (Proc. Roy. Soc. 107. S. 561) beitragen können, weil jene Änderung eine starke Temperaturabhängigkeit des Strukturfaktors herbeiführen kann.



Die kinetische Energie ist

$$(2') \quad T = \frac{1}{2} \sum_k \sum_i m_k \dot{u}_{ik}^2.$$

Die Formel zur Einführung von Normalkoordinaten  $p_i$  sei

$$(3) \quad u_{ik} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_i u_{ik}^i p_i.$$

Dann wird

$$(3') \quad \Phi_2 = \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2 p_i^2, \quad T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{p}_i^2,$$

wo  $\omega_i/2\pi$  die Eigenschwingungszahlen des Gitters sind. Bei ungestörter Schwingung einer Normalkoordinate ist

$$(4) \quad p_i = Q_i \cos(\omega_i t + \vartheta_i),$$

wo  $Q_i$  eine Amplitude,  $\vartheta_i$  ein Phasenwinkel ist. Für das Folgende ist es wichtig, eine Abschätzung der höchsten Frequenzen  $\omega_{i \max}$  der Atomschwingungen zu haben. Für Steinsalz (NaCl) und Sylvit (KCl) ist etwa  $\omega_{i \max} = \frac{2\pi c}{\lambda_R}$ , wenn  $\lambda_R$

die Reststrahlwellenlänge bedeutet. Für die erwähnten Kristalle ist  $\lambda_R = 52 \mu$  bzw.  $\lambda_R = 63,4 \mu$ , in beiden Fällen ist  $\omega_{i \max}$  der Größenordnung  $3 \cdot 10^{13}$ .<sup>1)</sup>

Die elektrische Feldstärke der von  $P_0$  einfallenden Röntgenstrahlung läßt sich am momentanen Orte eines Atoms durch die Formel

$$(5) \quad A e^{i\omega t - i\kappa |R_0 + R'_k|}$$

darstellen, wobei  $\kappa = \frac{2\pi}{\lambda}$  und  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlen ist.  $\omega/2\pi$  ist die Schwingungszahl der Röntgenstrahlen. Wenn das Atom in Ruhe ist, läßt sich natürlich zur Zeit  $t$  die elektrische Feldstärke der zerstreuten Strahlung durch eine Formel der folgenden Art angeben

$$(6) \quad \Phi_k e^{i\omega t - i\kappa |R_0 + R'_k| - i\kappa |R - R'_k|},$$

wobei  $\Phi_k$  von  $A$  abhängig und in erster Annäherung zeitlich konstant ist. Wir fassen dabei eine bestimmte Polarisationsrichtung ins Auge, was hier keine wesentliche Einschränkung bedeutet.

1) Von der Korrektur, die nach Försterling (Ann. d. Phys. 61. S. 577. 1920) zu berücksichtigen ist, können wir hier absehen, da es nur auf eine grobe Schätzung ankommt.

Wenn die Atome beweglich sind, läßt sich das in erster Annäherung dadurch berücksichtigen, daß in (6) der Wert von  $R'_{ik}$  für die Zeit  $t - \frac{|R - R'_{ik}|}{c}$  oder annäherungsweise  $t - \frac{|R - R_{ik}|}{c}$  eingeführt wird. Man zeigt das z. B. durch eine einfache relativistische Transformation. Mit den gewöhnlichen Annäherungen (welche erlaubt sind, wenn die linearen Dimensionen des Kristalls im Vergleich mit  $R_0$  und  $R$  hinreichend klein sind, wobei  $R_0$  und  $R$  die Längen von  $\mathbf{R}_0$  und  $\mathbf{R}$  bedeuten)

$$(7) \quad |\mathbf{R}_0 + \mathbf{R}'_{ik}| = R_0 + S_0 \cdot \mathbf{R}'_{ik}, \quad |\mathbf{R} - \mathbf{R}'_{ik}| = R - \mathbf{S} \cdot \mathbf{R}'_{ik},$$

worin  $S_0$  der Einheitsvektor in der Richtung  $\mathbf{R}_0$ ,  $\mathbf{S}$  der Einheitsvektor in der Richtung  $\mathbf{R}$  ist, folgt statt (6)

$$(8) \quad \Phi_k e^{-i\kappa R_0 - i\kappa R + i\kappa(\mathbf{S} - S_0) \cdot \mathbf{R}_{ik}} e^{i\omega t + i\kappa(\mathbf{S} - S_0) \cdot \mathbf{u}_{ik}}.$$

$\Phi_k$  und der erste  $e$ -Faktor in (8) sind zeitlich konstant,  $\mathbf{u}_{ik}$  ist für die Zeit  $t - \frac{R - \mathbf{S} \cdot \mathbf{R}_{ik}}{c}$  zu nehmen. Dies gibt natürlich eine kleine Frequenzverstimmung der durch (8) dargestellten Strahlung. (8) kann auch als eine Strahlung der Frequenz  $\omega$  und langsam variabler Amplitude aufgefaßt werden. Man könnte nun, und es scheint mir, daß die Berechnung von Laue<sup>1)</sup> gerade darauf hinauskommt, nach (3) und (4)  $\mathbf{u}_{ik}$  als Funktion der Zeit einführen und dann mit Hilfe der Fourierentwicklung

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} e^{i\kappa(\mathbf{S} - S_0) \cdot \mathbf{u}_{ik}} &= e^{i \sum_i \kappa(\mathbf{S} - S_0) \cdot \mathbf{u}_{ik}^i \cdot \frac{Q_i}{\sqrt{m_k}} \cos \omega_i \left[ t - \frac{R - \mathbf{S} \cdot \mathbf{R}_{ik}}{c} + \delta_i \right]} \\ &= \prod_i \sum_{p=-\infty}^{+\infty} i^p J_p \left[ i\kappa(\mathbf{S} - S_0) \cdot \mathbf{u}_{ik}^i \cdot \frac{Q_i}{\sqrt{m_k}} \right] \\ &\quad e^{ip \left[ \omega_i \left( t - \frac{R - \mathbf{S} \cdot \mathbf{R}_{ik}}{c} \right) + \delta_i \right]} \end{aligned} \right.$$

(8) als Summe von rein harmonischen Wellen darstellen, deren Interferenz nach Summation über die Strahlungen aller Atome betrachtet wird. Man kann aber auch die folgende Methode wählen, welche die Rechnungen wesentlich vereinfacht.

1) M. v. Laue, Ann. d. Phys. 81. S. 877. 1926.

In (8) können wir  $\Phi_k$  und den ersten  $e$ -Faktor, d. h. die konstanten Faktoren, in der Form  $|\Phi_k| e^{i\delta_{ik}}$  schreiben, wodurch der reelle Teil von (8)

$$(10) \quad |\Phi_k| \cos[\omega t + \alpha(S - S_0)u_{ik} + \delta_{ik}]$$

wird. Die von der Sekundärstrahlung des ganzen Gitters herührende Feldstärke in  $P$  erhalten wir, wenn das Kristallstück so klein ist, daß die gegenseitige Strahlung der Atome vernachlässigt werden kann, durch Summation über alle Atome des Gitters; sie ist

$$(11) \quad \sum_k \sum_l |\Phi_k| \cos[\omega t + \alpha(S - S_0)u_{lk} + \delta_{lk}].$$

Der momentane Wert des Poyntingschen Vektors in  $P$  ist also bis auf einen hier belanglosen Faktor

$$(12) \quad \left\{ \sum_{kk'} \sum_{ll'} |\Phi_k| \cdot |\Phi_{k'}| \cos[\omega t + \alpha(S - S_0)u_{lk} + \delta_{lk}] \cos[\omega t + \alpha(S - S_0)u_{l'k'} + \delta_{l'k'}] \right\}.$$

Wir können diesen Ausdruck als Wert der momentanen Intensität der Sekundärstrahlung in  $P$  nehmen. Die entsprechende mittlere Intensität der einfallenden Welle ist  $\frac{1}{2} A^2$ .

Man hat nun, um die beobachtete Intensität in  $P$  zu finden, den Ausdruck (12) über eine Zeit  $n\tau$  zu mitteln, welche im Vergleich mit der Periode  $2\pi/\omega_i$  der Wärmeschwingungen des Gitters groß ist. Wir können dabei unter  $\tau$  eine Zeit verstehen, welche im Vergleich mit der Periode  $2\pi/\omega$  der Röntgenwelle groß ist, aber doch klein im Vergleich mit der Periode  $2\pi/\omega_i$ . (Nach dem oben Gesagten sind die kleinsten Wärmeschwingungsperioden der Größenordnung  $\frac{2\pi}{3} \cdot 10^{-13}$ , während die Periode der Röntgenwelle der Größenordnung  $\frac{2\pi}{3} \cdot 10^{-18}$  ist, wenn die Wellenlänge gleich 1 ÅE. angenommen wird.)  $n$  können wir als eine große Zahl betrachten. Wir schreiben nun (12) in der Form

$$(13) \quad \left\{ \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{ll'} |\Phi_k| |\Phi_{k'}| \{ \cos[\alpha(S - S_0)(u_{lk} - u_{l'k'}) + \delta_{lk} - \delta_{l'k'}] + \cos[2\omega t + \alpha(S - S_0)(u_{lk} + u_{l'k'}) + \delta_{lk} + \delta_{l'k'}] \} \right\}.$$

Mittelung über eine Zeit  $\tau$  zeigt, daß das letzte Kosinusglied

keinen Beitrag zur Intensität in  $P$  liefern kann. Diese wird also durch Mittelung des Ausdrucks

$$(14) \quad \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{ll'} |\Phi_k| |\Phi_{k'}| e^{i\pi(S-S_0)(u_{lk}-u_{l'k'}) + \delta_{lk} - \delta_{l'k'}}$$

über eine Zeit  $\pi\tau$  erhalten. Hier ist  $u_{lk}$  für die Zeit  $t - \frac{R-SR_{lk}}{c}$  und  $u_{l'k'}$  für die Zeit  $t - \frac{R-SR_{l'k'}}{c}$  zu nehmen.

Die Differenz dieser Zeitpunkte ist die Größenordnung  $D/c$ , wenn  $D$  die Größenordnung der linearen Dimensionen des Gitters ist. Nun habe ich früher hervorgehoben, wie bei dieser Berechnung aus mehreren Gründen vorausgesetzt werden muß, daß  $D$  nicht größer als  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  cm ist. Das Zeitintervall  $D/c$  ist also klein im Vergleich mit den Wärmeschwingungsperioden. Man kann deshalb in (14)  $u_{lk}$  und  $u_{l'k'}$  für denselben Zeitpunkt nehmen.

Man erhält also die beobachtete mittlere Intensität durch Mittelung von

$$(15) \quad J = \sum_{kk'} \sum_{ll'} \Phi_k \tilde{\Phi}_{k'} e^{i\pi(S-S_0)(R_{lk}-R_{l'k'}) + i\pi(S-S_0)(u_{lk}-u_{l'k'})},$$

d. h. dem Ausdruck, wovon ich früher bei der entsprechenden Rechnung ausgegangen bin. Zum Zwecke der Rechnungen in § 3 schreibe ich diesen Ausdruck in der Form

$$(15') \quad J = \sum_{kk'} \sum_{ll'} \Phi_k \tilde{\Phi}_{k'} e^{i\pi(S-S_0)(R_{lk}-R_{l'k'})} K_{kk'}^{ll'}$$

mit

$$(15'') \quad K_{kk'}^{ll'} = e^{i\pi(S-S_0)(u_{lk}-u_{l'k'})}.$$

Die Mittelwertbildung von  $K_{kk'}^{ll'}$  läßt sich, wie hier kurz bemerkt werde, auch ohne die eben benutzte Annahme von der Kleinheit des Kristalls leicht durchführen.  $u_{lk}$  ist dann für eine Zeit  $t$ ,  $u_{l'k'}$  für die Zeit  $t + S \cdot \frac{R_{lk}-R_{l'k'}}{c}$  zu nehmen. Der Ausdruck für den Hauptteil der Strahlung wird unverändert<sup>1)</sup>, der Ausdruck für die „Wärmestreustrahlung“ erleidet eine kleine, praktisch bedeutungslose Änderung.<sup>2)</sup>

1) Vgl. meine Dissertation, Formel (35) S. 24.

2) In Formel (36) S. 25 soll  $g(\omega_j)$  mit  $\cos \frac{\omega_j}{\omega} [(l-l')A + \varrho_k - \varrho_{k'}]$  multipliziert werden. Vgl. dazu die Formel (35) von v. Laue, a. a. O. S. 901.



Ich habe hier mit einer in den Atomverrückungen quadratische potentielle Energie gerechnet. Das Ergebnis muß auch bei Berücksichtigung höherer Glieder in der potentiellen Energie gültig sein, da die Perioden der Wärmeschwingungen doch groß gegen diejenigen der Röntgenwelle sind.

§ 2. Der Beitrag der durch die Wärmebewegung zerstreuten Strahlung zur gemessenen Intensität einer Spektrallinie

Die Rechnungen dieses Paragraphen beziehen sich auf ein kleines Kristallstück mit einfachem kubischem Gitter.  $I$  sei die Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung,  $J = J_1 + J_2$  diejenige der „reflektierten“ Strahlung, wobei  $J_1$  wie früher die Intensität des Hauptteils dieser Strahlung,  $J_2$  die Intensität der durch die Wärmebewegung zerstreuten Strahlung ist. Beim angegebenen Gitter ist<sup>1)</sup>

$$(1) \quad J_1 = \frac{I}{R^2} |\varphi|^2 \cdot e^{-2M} \cdot T_0,$$

wobei  $R$  wie in § 1 der Abstand vom Kristall zu dem Punkte ist, wo die Intensität gemessen wird.  $\varphi$  gibt das Streuvermögen eines Atoms an.  $\varphi$  hängt bei gegebener Polarisierung der Röntgenstrahlung folgendermaßen mit der entsprechenden Größe  $\psi$  des § 1 zusammen:  $|\psi|^2 = |\varphi|^2 \frac{I}{R^2} \cdot e^{-2M}$  ist der Wärmefaktor. Ferner ist nach meiner früheren Berechnung<sup>2)</sup>

$$(2) \quad J_2 = \frac{I}{R^2} |\varphi|^2 \cdot e^{-2M} \cdot \sum_{v=1}^{\infty} T_v,$$

wo die Reihenglieder  $T_v$  allerdings nur durch grobe Näherungen in einer übersichtlichen Form erhalten werden können. Ich gebe hier nur die Formel für  $T_1$  an, da wir uns im folgenden auf dieses Glied beschränken

$$(3) \quad T_1 = \frac{K \lambda^2 a}{\pi \Delta^2} \cdot \frac{\delta V}{u^2 + v^2 + 2uv \cos 2v_0 + \varphi^2 \cos^2 v_0}.$$

$K$  ist eine Größe, wofür ich eine angenäherte Formel gegeben habe. Der Größenordnung nach ist  $K = M$ .  $\lambda$  ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlen,  $a$  der Abstand benachbarter Atome im Gitter,  $\delta V$  das Volumen des kleinen Kristallstücks,  $\Delta$  das

1) Dissertation S. 5.

2) Dissertation S. 6—7.

Volumen der Elementarzelle des Gitters.  $v_0$  ist der Bragg'sche Winkel für eine bestimmte Reflexion. Ferner ist

$$u = V_0 - v_0, \quad v = V - v_0,$$

wenn (vgl. Fig. 2)  $V_0$  und  $V$  die Winkel sind, welche  $P_0 O$  und  $OP$  mit den reflektierenden Netzebenen bilden.  $\varphi$  ist der Winkel der beiden Ebenen, welche durch  $P_0 O$  bzw.  $OP$  und die Normale der Netzebenen gelegt worden sind. Die Formel (3) ist nur für ziemlich kleine  $u$ ,  $v$  und  $\varphi$  gültig. Für  $u = v = \varphi = 0$  ist sie aber ungültig; für diesen Fall erhält man eine andere Formel. Bei der folgenden Rechnung können wir uns, da es nur auf eine grobe Schätzung ankommt, mit der angegebenen Formel begnügen.  $T_1$  hat für eine Richtung, welche der Lage einer Röntgenspektrallinie entspricht, ein scharfes Maximum.

Setzen wir  $w = u + v$ , folgt für  $T_1$  die für die folgende Rechnung zweckmäßigere Form

$$T_1 = \frac{K \lambda^2 a}{\pi A^2} \cdot \frac{\delta V}{4u^2 \sin^2 v_0 - 4uw \sin^2 v_0 + w^2 + \varphi^2 \cos^2 v_0}.$$

Das Kristallstück werde nun mit konstanter Geschwindigkeit  $\omega$  um eine Achse gedreht, die in einer Netzebene und senkrecht zu  $P_0 O$  liegt. Es soll diejenige reflektierte Energie  $E$  berechnet werden, welche während der Drehung durch einen Spalt bei  $P$  in das Innere einer Ionisationskammer oder dgl. fällt. Ich setze  $E = E_1 + E_2$ , wobei  $E_1$  von  $J_1$ ,  $E_2$  von  $J_2$  herrührt. Der Spalt soll eine Öffnung haben, die praktisch den ganzen Betrag von  $E_1$  durchläßt. Dann ist nach Darwin

$$(4) \quad \frac{E_1 \omega}{I} = \frac{|\varphi|^2}{A^2} e^{-2M} \frac{\lambda^3}{\sin 2v_0} \cdot \delta V.$$

Zur Berechnung von  $E_2$  nehme ich an, daß  $u$  bei der Drehung von  $u_1$  bis  $u_2$  variiert, während die „Breite“ und „Höhe“ des Spaltes den Bereichen von  $w_1$  bis  $w_2$  in  $w$  und  $\varphi_1$  bis  $\varphi_2$  in  $\varphi$  entsprechen. Dann folgt, da das Flächenelement der Spaltöffnung  $R^2 \cos v_0 dw d\varphi$  ist

$$(5) \quad \frac{E_2 \omega}{I} = \frac{|\varphi|^2}{A^2} e^{-2M} K \lambda^2 a \sigma \delta V$$

wo

$$\sigma = \frac{1}{\pi} \int_{u_1}^{u_2} \int_{w_1}^{w_2} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{\cos v_0 du dw d\varphi}{4u^2 \sin^2 v_0 - 4uw \sin^2 v_0 + w^2 + \varphi^2 \cos^2 v_0}$$

ist. Ich rechne nun so, als ob der Spalt sehr hoch im Verhältnis zur Breite wäre, so daß  $\varphi_1 = -\infty$ ,  $\varphi_2 = +\infty$  gesetzt werden kann. In vielen Fällen dürfte das eine bei dieser Schätzung zulässige Näherung sein. Dann folgt für den Fall, daß  $w_2$  positiv,  $w_1$  negativ ist.

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} \sigma &= \frac{w_2}{2 \sin^2 v_0} \left[ f\left(\frac{2u_2 \sin^2 v_0}{w_2}\right) - f\left(\frac{2u_1 \sin^2 v_0}{w_1}\right) \right] \\ &- \frac{w_1}{2 \sin^2 v_0} \left[ g\left(\frac{2u_2 \sin^2 v_0}{w_1}\right) - g\left(\frac{2u_1 \sin^2 v_0}{w_1}\right) \right] \\ &- (u_2 - u_1) \log \left( -\frac{w_1}{w_2} \right), \end{aligned} \right.$$

wobei  $f(x)$  die folgende Funktion ist

$$(6') \quad \left\{ \begin{aligned} f(x) &= x \log [(1-x) \sin v_0 + \sqrt{x^2 - 2x \sin^2 v_0 + \sin^2 v_0}] \\ &- x + \sin v_0 \log [x - \sin^2 v_0 + \sqrt{x^2 - 2x \sin^2 v_0 + \sin^2 v_0}] \end{aligned} \right.$$

$g(x)$  erhält man aus  $f(x)$  durch Ersetzen von  $\sin v_0$  mit  $-\sin v_0$ . Für den Fall, daß  $w_1$  und  $w_2$  dasselbe positive Vorzeichen haben, gilt eine analoge Formel wie (6); nur ist dann in zweiter Klammer  $g$  mit  $f$  und im letzten Glied  $-\frac{w_1}{w_2}$  mit  $+\frac{w_1}{w_2}$  zu ersetzen.

Wir finden aber nach (4) und (5)

$$(7) \quad \frac{E\omega}{I} = \frac{E_1\omega}{I} (1 + \alpha),$$

wobei

$$(7') \quad \alpha = \frac{a}{2\lambda} \sin 2v_0 \cdot 2K \cdot \sigma$$

ist. Für die Reflexion dritter Ordnung gegen einen Steinsalz-kristall wird, wenn der Drehungswinkel des Kristalls und der Öffnungswinkel der Ionisationskammer etwa  $1^\circ$  wird,  $\alpha$  etwa 4 Proz. (bei Zimmertemperatur).

Wenn links in (7) der nach der Methode von Bragg für die allgemeine Streustrahlung korrigierte Wert von  $E\omega/I$  gesetzt wird, sollte rechts statt  $\sigma$  eine Differenz  $\sigma - \sigma'$  gesetzt werden, wobei  $\sigma'$  sich auf eine Seitenstellung der Ionisationskammer und eine entsprechend veränderte Kristalldrehung bezieht.  $\sigma'$  ist im allgemeinen klein gegen  $\sigma$ .

Wir wollen nun die Berechnung auf ein Mosaikkristall anwenden, wo die Schwächung der Strahlung der tiefer gelegenen Kristallelemente nur durch die Massenabsorption zustande kommt. Haben  $E$  und  $E_1$  dieselbe Bedeutung wie beim kleinen

Kristallstück, während  $I$  jetzt die gesamte gegen den Kristall einfallende Energie bedeutet, so muß hier eine Formel vom Typus (7) gelten. Die Größe  $\alpha$  hat aber nur einen anderen Wert, weil die einzelnen Kristallelemente verschiedene Orientierungen haben. Da über die Orientierungen sehr wenig bekannt ist, läßt sich  $\alpha$  nicht genau berechnen. Um die Größenordnung von  $\alpha$  zu finden, rechnen wir provisorisch so, als ob sämtliche Kristallelemente dieselbe Orientierung hätten. Dann hat  $\alpha$  denselben Wert wie vorher.

§ 3. Der Einfluß der Wärmebewegung der Kristallatome auf die Lagen der Röntgenspektrallinien

Wir wollen nun bei der Berechnung des Zeitmittelwertes von  $J$  (vgl. (15), § 1) die in den Atomverrückungen kubischen Glieder der potentiellen Energie  $\Phi$  des Gitters berücksichtigen. Wir vernachlässigen bei der Rechnung solche Größen, die in den Koeffizienten jener Glieder quadratisch oder von höherer Ordnung sind. Wir erhalten so eine Theorie der Einwirkung der Wärmebewegung der Kristallatome auf die Lagen der Röntgenspektrallinien.

In der Bezeichnungsweise von Born<sup>1)</sup> schreiben wir (der von den Verrückungen  $u_{ik}$  unabhängige Teil von  $\Phi$  wird fortgelassen)

$$(1) \quad \Phi = \Phi_2 + \Phi_3,$$

wo  $\Phi_2$  durch (2) § 1 gegeben ist und

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi_3 &= \frac{1}{12} \sum_{kk'} \sum_{l'l'} \sum_{xyz} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xyz} \\ &\quad (u_{ikx} - u_{l'k'x})(u_{iky} - u_{l'k'y})(u_{ikz} - u_{l'k'z}) \end{aligned} \right.$$

ist. Bei Einführung von Normalkoordinaten nach (3) § 1 wird

$$(3) \quad \Phi_3 = \sum_{ijh} A_{ijh} p_i p_j p_h$$

mit

$$(3') \quad A_{ijh} = \frac{1}{12} \sum_{kk'} \sum_{l'l'} \sum_{xyz} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xyz} U_{kk'x}^{l'l'i} U_{kk'y}^{l'l'j} U_{kk'z}^{l'l'h}.$$

Dabei ist

$$(3'') \quad U_{kk'}^{l'l'i} = \frac{u_{ik}^i}{\sqrt{m_k}} - \frac{u_{l'k'}^i}{\sqrt{m_{k'}}}.$$

1) M. Born, a. a. O. S. 675.

gesetzt. Ferner folgt

$$(4) \quad u_{ik} - u_{i'k'} = \sum_i U_{kk'}^{iv} p_i.$$

Zunächst werden wir den Mittelwert von  $J$  mit Anwendung des Wahrscheinlichkeitsansatzes der klassischen Statistik berechnen. Für die Wahrscheinlichkeit eines Volumelementes  $\prod dp_i d\dot{p}_i$  im Phasenraume wird also der Ansatz gemacht

$$(4') \quad C \cdot e^{-\frac{1}{kT}(T+\Phi)} \prod_i dp_i d\dot{p}_i.$$

Da es auf die Mittelwertbildung einer Funktion ankommt, die nur von den  $p_i$  (und nicht von den  $\dot{p}_i$ ) abhängt, können wir statt dessen den Ansatz

$$(5) \quad W \prod_i dp_i = C \cdot e^{-\frac{1}{kT}\Phi} \prod_i dp_i$$

benutzen. Ferner benutzen wir (nach dem oben Gesagten) die Näherung

$$(6) \quad e^{-\frac{1}{kT}\Phi} = e^{-\frac{1}{kT}\Phi_2} \left(1 - \frac{1}{kT}\Phi_3\right),$$

d. h.

$$(6') \quad e^{-\frac{1}{kT}\Phi} = e^{-\frac{1}{2kT} \sum_i \omega_i^2 p_i^2} \left(1 - \frac{1}{kT} \sum_{ijh} A_{ijh} p_i p_j p_h\right).$$

Die Bedingung

$$(7) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int W \prod_i dp_i = 1$$

gibt dann

$$(7') \quad C \cdot \prod_i \frac{\sqrt{2\pi k T}}{\omega_i} = 1.$$

Zunächst berechnen wir direkt die Wärmeausdehnung des Gitters, was für das folgende wichtig ist. Wir haben dazu den Mittelwert

$$(8) \quad \overline{u_{ik} - u_{i'k'}} = \sum_i U_{kk'}^{iv} \bar{p}_i$$

zu berechnen. Nach (5) und (6') wird nun

$$\bar{p}_i = -\frac{C}{kT} \sum_{ijh} A_{ijh} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int e^{-\frac{1}{2kT} \sum_u \omega_u^2 p_u^2} p_i p_j p_h \prod_u dp_u,$$

folglich

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} \overline{p_i} = & -\frac{C}{kT} \left[ 3 \sum_{i \neq l} A_{ili} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2kT} \sum_u \omega_u^2 p_u^2} p_i^2 p_l^2 \prod_u dp_u \right. \\ & \left. + A_{lli} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2kT} \sum_u \omega_u^2 p_u^2} p_l^4 \prod_u dp_u \right], \end{aligned} \right.$$

d. h.

$$(9') \quad \overline{p_i} = -3kT \sum_i \frac{i t A_i}{\omega_i^3 \omega_i^3}.$$

Dann folgt

$$(10) \quad \overline{u_{ik} - u_{l'k'}} = -3kT \sum_{i \neq l} U_{kk'}^{ll'} \frac{A_{ili}}{\omega_i^3 \omega_i^3},$$

somit nach (3')

$$(10') \quad \left\{ \begin{aligned} \overline{u_{ik} - u_{l'k'}} = & -\frac{kT}{4} \sum_{k'k''} \sum_{\lambda \lambda'} \sum_{xyz} (\varphi_{kk'}^{\lambda-\lambda'})_{xyz} \\ & \left[ \sum_i \frac{U_{kk'}^{\lambda \lambda' i}}{\omega_i^3} U_{kk''}^{ll' i} \right] \left[ \sum_i \frac{U_{kk''}^{\lambda \lambda' i}}{\omega_i^3} U_{kk'}^{\lambda \lambda' i} \right]. \end{aligned} \right.$$

Nach der Theorie der Wärmeausdehnung der Kristalle von Debye und Born soll nun dieser Ausdruck die Wärmeausdehnung des Kristalls geben. Wir beweisen in § 4 für ein spezielles Gitter, daß die Wärmeausdehnung, wie sie durch jenen Ausdruck gegeben wird, sich in der Grenze (für „unendliches“ Gitter) als homogene Verzerrung, charakterisiert durch einen Tensor der Wärmeausdehnung, darstellen läßt. In der Bornschen Behandlung wird dies von vornherein angenommen und dann die Berechnung der Komponenten des Tensors durchgeführt.

Bei der Berechnung des Zeitmittelwertes der Intensität  $J$  haben wir nach (15'') § 1, sowie nach (4), (5) und (6') den folgenden Mittelwert zu bilden

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} \overline{K_{kk'}^{ll'}} = & c \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i \sum_u V_{kk'}^{ll' u} p_u} e^{-\frac{1}{2kT} \sum_u \omega_u^2 p_u^2} \\ & \left( 1 - \frac{1}{kT} \sum_{i \neq j} A_{ijh} p_i p_j p_h \right) \prod_u dp_u, \end{aligned} \right.$$

wo

$$(11') \quad V_{kk'}^{ll' i} = \alpha(S - S_0) U_{kk'}^{ll' i}$$



ist. Durch Transformationen vom Typus

$$q_n = \frac{\omega_n}{\sqrt{2kT}} p_n - \frac{i}{2} V_{kk'}^{lv} \cdot \frac{\sqrt{2kT}}{\omega_n}$$

führt man die in (11) auftretenden Integrale auf Integrale zurück, die sich einfach berechnen lassen, und findet

$$(11'') \quad K_{kk'}^{lv} = e^{-2M_{kk'}^{lv}} (1 + i\alpha_{kk'}^{lv} + i\beta_{kk'}^{lv}),$$

wo (vgl. (11'))

$$(12) \quad M_{kk'}^{lv} = \frac{\pi^2 kT}{4} \sum_i \frac{[(S - S_0) U_{kk'}^{lv}]^2}{\omega_i^2},$$

$$(13) \quad \alpha_{kk'}^{lv} = -3\pi kT \sum_{i,t} \frac{A_{i,t}}{\omega_i^2 \omega_t^2} \cdot (S - S_0) U_{kk'}^{lv,t},$$

somit nach (10)

$$(13') \quad \alpha_{kk'}^{lv} = \pi(S - S_0)(u_{lk} - u_{l'k'})$$

und

$$(14) \quad \beta_{kk'}^{lv} = k^2 T^2 \sum_{ijh} \frac{A_{ijh}}{\omega_i^2 \omega_j^2 \omega_h^2} V_{kk'}^{lvi} V_{kk'}^{lvj} V_{kk'}^{lvh},$$

somit nach (3')

$$(14') \quad \left\{ \begin{aligned} \beta_{kk'}^{lv} &= \frac{k^2 T^2}{12} \sum_{k'} \sum_{l'} \sum_{xyz} (\varphi_{kk'}^{l-v})_{xyz} \\ &\left[ \left[ \sum_i \frac{U_{kk'}^{lvi}}{\omega_i^2} V_{kk'}^{lvi} \right] \left[ \sum_i \frac{U_{kk'}^{lvj}}{\omega_i^2} V_{kk'}^{lvj} \right] \left[ \sum_i \frac{U_{kk'}^{lvh}}{\omega_i^2} V_{kk'}^{lvh} \right] \right]. \end{aligned} \right.$$

Wir können (11'') in der Form

$$(15) \quad K_{kk'}^{lv} = e^{-2M_{kk'}^{lv} + i\alpha_{kk'}^{lv}} (1 + i\beta_{kk'}^{lv})$$

schreiben. Dann folgt

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} J &= \sum_{kk'} \sum_{lv} \Phi_k \tilde{\Phi}_{k'} e^{i\pi(S - S_0)(R_{lk} - R_{l'k'}) - 2M_{kk'}^{lv}} \\ &+ i \sum_{kk'} \sum_{lv} \Phi_k \tilde{\Phi}_{k'} \beta_{kk'}^{lv} e^{i\pi(S - S_0)(R_{lk} - R_{l'k'}) - 2M_{kk'}^{lv}}. \end{aligned} \right.$$

Hier ist

$$(16') \quad \left\{ \begin{aligned} R_{lk} - R_{l'k'} &= R_{lk} - R_{l'k'} + u_{lk} - u_{l'k'} \\ &= l_1 \bar{a}_1 + l_2 \bar{a}_2 + l_3 \bar{a}_3 + \bar{r}_k - \bar{r}_{k'} \end{aligned} \right.$$

der mittlere „Abstandsvektor“ von zwei Atomen bei der Tempe-

ratur  $T$ .  $\overline{a_1}$ ,  $\overline{a_2}$ ,  $\overline{a_3}$  sind die zugehörigen „mittleren Achsenvektoren“. Die Vektoren  $\mathbf{r}_k$  definieren die entsprechenden Mittellagen der Atome in einer Zelle. Die Darstellung von  $\overline{R'_{ik}} - \overline{R'_{i'k'}}$  durch die mittleren Achsenvektoren und durch die Vektoren  $\mathbf{r}_k$  ist mit der Bohrschen Theorie im Einklang; wir beweisen in § 4 für einen speziellen Fall die Möglichkeit einer solchen Darstellung.

Wir werden ferner in § 4, allerdings nur für ein besonders einfaches Gitter, zeigen, daß die Größe  $\beta_{kk'}^{l'}$  immer sehr klein ist. Der erste Teil von  $J$  in (16) läßt sich nun genau nach dem früher angegebenen Muster berechnen, und man findet die von mir früher angegebenen Ausdrücke, wenn in diesen, wie ich es gemacht habe, die mittleren Vektoren  $\mathbf{a}_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) und  $\mathbf{r}_k$  eingeführt werden.<sup>1)</sup>

Der zweite Teil von  $J$  kann nach dem oben über  $\beta_{kk'}^{l'}$  Gesagten nur eine schwache *Streustrahlung* geben. Dies gilt zunächst für das in § 4 behandelte einfache Gitter und es ist zu erwarten, daß es im allgemeinen so ist.

Ich will nun kurz angeben, wie eine quantenstatistische Behandlung dieses Problems möglich ist. Für die Wahrscheinlichkeit eines Volumenelementes  $\Pi dp_i d\dot{p}_i$  im Phasenraume wird statt (4') der Ansatz

$$W \Pi dp_i d\dot{p}_i = w e^{-\frac{1}{kT}(\Phi + T)} \Pi dp_i d\dot{p}_i$$

gemacht, wobei  $w$  eine Funktion der  $p_i$  und  $\dot{p}_i$  bedeutet („Gewichtsfunktion“). Dabei soll

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int w \prod_i dp_i d\dot{p}_i = 1$$

sein. Es wird nun die folgende Annahme gemacht. Wenn  $w_0$  die entsprechende Gewichtsfunktion ist, welche zu der Näherung  $\Phi = \Phi_2$  für die potentielle Energie gehört, soll die Differenz  $w - w_0$  nur Glieder vom zweiten und höheren Grade in den Koeffizienten von  $\Phi_3$  enthalten. Bei Annahme der klassischen Statistik ist  $w$  einfach der Normierungsfaktor, dann

1) Diss. S. 21 u. f.

ist jene Annahme erfüllt. Mit Anwendung dieser Annahme und einiger Näherungen, deren Berechtigung aus der Behandlung nach der klassischen Statistik wahrscheinlich wird, lassen sich die erforderlichen Rechnungen leicht durchführen.

§ 4. Untersuchung der Wärmeausdehnung und deren Zusammenhang mit den Lagen der Röntgenspektrallinien bei einem speziellen Gitter

Wir betrachten ein rechteckiges parallelepipedisches Gitter, wo die Lagen der Atome durch die Formeln

$$(1) \quad x = l_1 a_x, \quad y = l_2 a_y, \quad z = l_3 a_z$$

gegeben sind.  $a_x, a_y, a_z$  sind also die Längen der zueinander senkrechten Grundvektoren des Gitters. Die Begrenzung des Kristalls soll durch die Formeln

$$(2) \quad 0 \leq l_1 \leq L_1, \quad 0 \leq l_2 \leq L_2, \quad 0 \leq l_3 \leq L_3$$

gegeben sein. Es wird angenommen, daß jedes Atom bei seinen Schwingungen nur von den sechs nächsten Nachbaratomen beeinflusst wird. Die Randatome sollen frei sein. Für die potentielle Energie wird der folgende Ansatz gemacht.

$$(3) \quad \Phi = \Phi_x + \Phi_y + \Phi_z$$

mit

$$(3') \quad \begin{cases} \Phi_x = \Phi_{2x} + \Phi_{3x} \\ \Phi_{2x} = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3} \left[ \frac{A_x}{2} (u_{l_1+1, l_2, l_3, x} - u_{l_1, l_2, l_3, x})^2 \right. \\ \quad \left. + \frac{B_x}{2} (u_{l_1, l_2+1, l_3, x} - u_{l_1, l_2, l_3, x})^2 + \frac{C_x}{2} (u_{l_1, l_2, l_3+1, x} - u_{l_1, l_2, l_3, x})^2 \right] \\ \Phi_{3x} = \frac{D_x}{3} \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3} (u_{l_1+1, l_2, l_3, x} - u_{l_1, l_2, l_3, x})^3 \end{cases}$$

Die Summationen erstrecken sich über alle Verrückungsdifferenzen, die mit (2) verträglich sind. Für  $\Phi_y$  und  $\Phi_z$  werden entsprechende Ansätze gemacht. Die Werte von  $(q^{l-l'})_{xy}$  und  $(q^{l-l'})_{xyz}$  bei diesem Gitter findet man sofort durch den Vergleich von (2) § 1 und von (2) § 3 mit (3).<sup>1)</sup> Die kinetische Energie ist

$$(4) \quad T = T_x + T_y + T_z$$

1) Man findet  $q_{xx}^{\pm 1, 0, 0} = A_x, \quad q_{xx}^{0, \pm 1, 0} = B_x, \quad q_{xx}^{0, 0, \pm 1} = C_x,$   
 $q_{xxx}^{+1} = -q_{xxx}^{-1} = 2D_x.$

mit

$$(4') \quad T_x = \frac{m}{2} \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_{l_3} \dot{u}_{l_1 l_2 l_3 x}^2 \text{ usw.}$$

Die Normalkoordinaten zerfallen in drei Gruppen, welche sich bzw. auf die Schwingungen in der  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung beziehen. Für die  $x$ -Richtung setzen wir ( $u_{lx} = u_{l_1 l_2 l_3 x}$ )

$$(5) \quad u_{lx} = \frac{1}{\sqrt{m}} \sum_{i=0}^N U_{lx}^i p_{lx},$$

wo  $N = (L_1 + 1)(L_2 + 1)(L_3 + 1)$  die Zahl der Atome im Gitter und  $p_{lx}$  die Normalkoordinaten für die  $x$ -Richtung sind. Dann folgt aus (10') § 3

$$(5') \quad \begin{cases} \overline{u_{lx} - u_{l'x}} = -\frac{D_x k T}{m^2} \\ \sum_{\lambda} \left[ \sum_i \frac{(U_{\lambda x}^i - U_{\lambda'x}^i)(U_{lx}^i - U_{l'x}^i)}{\omega_{lx}^2} \right] \left[ \sum_i \frac{(U_{\lambda x}^i - U_{\lambda'x}^i)^2}{\omega_{lx}^2} \right], \end{cases}$$

wobei  $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ ,  $\lambda' = (\lambda_1 - 1, \lambda_2, \lambda_3)$  ist, ferner aus (12) § 3 und (14) § 3

$$(6) \quad M_{ll'x} = M_{ll'x} + M_{ll'y} + M_{ll'z}$$

mit

$$(6') \quad M_{ll'x} = \frac{x^3 (\alpha - \alpha_0)^2}{4m} k T \sum_i \frac{(U_{lx}^i - U_{l'x}^i)^2}{\omega_{lx}^2}$$

und

$$(7) \quad \beta_{ll'} = \beta_{ll'x} + \beta_{ll'y} + \beta_{ll'z}$$

mit

$$(7') \quad \beta_{ll'x} = \frac{k^3 T^2 D_x x^3 (\alpha - \alpha_0)^3}{3m^3} \sum_{\lambda} \left[ \sum_i \frac{(U_{\lambda x}^i - U_{\lambda'x}^i)(U_{lx}^i - U_{l'x}^i)}{\omega_{lx}^2} \right]^2.$$

Die folgenden Rechnungen werden mit Anwendung der exakten Normalkoordinaten des angegebenen Gitters ausgeführt. Der Übersichtlichkeit halber seien zunächst die Ergebnisse kurz zusammengefaßt. Wir finden, daß in der Grenze wo  $L_1$ ,  $L_2$  und  $L_3$  unendlich werden, die folgenden Gleichungen gelten:

$$(8) \quad \begin{cases} \overline{u_{l_1, l_2, l_3, x} - u_{l_1-1, l_2, l_3, x}} = \alpha_x a_x T \\ \overline{u_{l_1, l_2, l_3, x} - u_{l_1, l_2-1, l_3, x}} = 0 \\ \overline{u_{l_1, l_2, l_3, x} - u_{l_1, l_2, l_3-1, x}} = 0, \end{cases}$$

wo

$$(8') \quad \left\{ \begin{aligned} \alpha_x &= -\frac{D_x k}{A_x a_x} \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} \\ &\cdot \frac{\int_{-\pi}^{+\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\sin^2 \frac{1}{2} \varphi_1 d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3}{A_x \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_1 + B_x \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_2 + C_x \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_3} \end{aligned} \right.$$

der Wärmeausdehnungskoeffizient für die  $x$ -Richtung ist. Aus (8) folgt

$$u_{l_1, l_2, l_3, x} - u_{l'_1, l'_2, l'_3, x} = \alpha_x (l_1 - l'_1) a_x T.$$

Dabei ist angenommen, daß die Atome  $(l_1 l_2 l_3)$  und  $(l'_1 l'_2 l'_3)$  im „Innern“ des Gitters liegen und daß die Differenzen  $l_1 - l'_1$ ,  $l_2 - l'_2$ ,  $l_3 - l'_3$  endlich sind.

Wir zeigen ferner, daß die Größe  $\beta_{lx}$  [siehe (15) § 3] nur für kleine Werte der Differenzen  $l_1 - l'_1$ ,  $l_2 - l'_2$ ,  $l_3 - l'_3$  einen Wert hat, der möglicherweise zu berücksichtigen wäre. Für  $l'_1 = l_1 - 1$ ,  $l'_2 = l_2$ ,  $l'_3 = l_3$  folgt in grober Näherung, wenn  $B_x$  und  $C_x$  gegen  $A_x$  klein sind [vgl. (8')]

$$(8'') \quad \beta_{lx} = \frac{k^2 T^2 D_x}{3 A_x^3} x^3 (\alpha - \alpha_0)^3 = -\frac{k T^2 a_x}{3 c_{11} a_x^3} [x a_x (\alpha - \alpha_0)]^3,$$

wobei  $c_{11}$  ein Elastizitätskoeffizient für die  $x$ -Richtung ist. Mit Einführung der folgenden für Sylvén gültigen Werte

$$c_{11} = 4,7 \cdot 10^{11}, \quad a_x = 3,13 \cdot 10^{-8}, \quad \alpha_x = 3,8 \cdot 10^{-6}$$

folgt

$$\beta_{lx} = 3,8 T^2 [x a_x (\alpha - \alpha_0)]^3 \cdot 10^{-10}.$$

Da für ein „Interferenzmaximum“  $x a_x (\alpha - \alpha_0) = 2\pi h_1$  ( $h_1$  ganze Zahl) ist, so folgt, daß für Reflexionen nicht zu hoher Ordnung  $\beta_{lx}$  klein sein muß.

Zum Beweis dieser Behauptungen führen wir die exakten Normalkoordinaten des angegebenen Gitters ein. Man erhält diese, wenn man für die Größen  $U_{lx}^i$  in (5) den Ansatz

$$(9) \quad U_{lx}^i = u_{l_1 x}^{i_1} u_{l_2 x}^{i_2} u_{l_3 x}^{i_3}$$

macht. Dabei soll gelten, wenn

$$(9') \quad \varphi_k = \frac{i_k \pi}{L_k + 1}; \quad i_k = 0, 1, 2, 3 \dots, L_k; \quad k = 1, 2, 3$$

ist:

$$(9'') \quad w_{i,x}^{i_k} = \begin{cases} \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{L_k+1}} \cos\left(l_k + \frac{1}{2}\right) q_k, & \text{wenn } q_k \neq 0, \text{ d. h. } i_k = 1, 2, \dots, L_k \text{ ist} \\ \frac{1}{\sqrt{L_k+1}}, & \text{wenn } q_k = 0, \text{ d. h. } i_k = 0 \text{ ist.} \end{cases}$$

Dann folgt nämlich (die  $i_k$  nehmen hier und in (11) die eben angegebenen Werte an)

$$(10) \quad \begin{cases} T_x = \frac{1}{2} \sum_i p_{ix}^2 \\ \Phi_{2x} = \frac{1}{2} \sum_i \omega_{ix}^2 \dot{p}_{ix}^2 \end{cases}$$

mit

$$(10') \quad \omega_{ix}^2 = \frac{4}{m} \left( A_x \sin^2 \frac{\varphi_{i_1}}{2} + B_x \sin^2 \frac{\varphi_{i_2}}{2} + C_x \sin^2 \frac{\varphi_{i_3}}{2} \right).$$

Bei den folgenden Rechnungen können wir im allgemeinen den Index  $x$  fortlassen. Wir beweisen zunächst die drei Beziehungen (8). Es genügt, die zwei ersten von ihnen zu beweisen, da die dritte derselben Art wie die zweite ist. Wir setzen

$$(11) \quad \left. \begin{matrix} S_{\lambda l} \\ S_{\lambda l'} \end{matrix} \right\} = \sum_i \frac{(U_{\lambda x}^i - U_{\lambda' x}^i) (U_{l x}^i - U_{l' x}^i)}{\omega_i^2}$$

wo  $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ ,  $\lambda' = (\lambda_1 - 1, \lambda_2, \lambda_3)$  ist. In  $S_{\lambda l}$  ist  $l = (l_1, l_2, l_3)$ ,  $l' = (l_1 - 1, l_2, l_3)$ , in  $S_{\lambda l'}$  aber  $l = (l_1, l_2, l_3)$ ,  $l' = (l_1, l_2 - 1, l_3)$ . Wir haben nun nach (5') die Grenzwerte von

$$(11') \quad \sum_{\lambda} S_{\lambda l} S_{\lambda l} \quad \text{und} \quad \sum_{\lambda} S_{\lambda l} S_{\lambda l'}$$

für unendliche Werte von  $L_1$ ,  $L_2$  und  $L_3$  zu betrachten.

Zunächst folgt aus (11), (9) und (9')

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} S_{\lambda l} &= \frac{m}{N} \sum_{i_1=-L_1}^{+L_1} \sum_{i_2=-L_2}^{+L_2} \sum_{i_3=-L_3}^{+L_3} \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_1 \sin l_1 \varphi_1 \sin l_2 \varphi_2 \sin l_3 \varphi_3 \\ &\quad \cdot \frac{\cos\left(l_2 + \frac{1}{2}\right) q_2 \cos\left(l_3 + \frac{1}{2}\right) q_3 \cos\left(l_1 + \frac{1}{2}\right) q_1 \cos\left(l_2 + \frac{1}{2}\right) q_2 \cos\left(l_3 + \frac{1}{2}\right) q_3 \cos\left(l_1 + \frac{1}{2}\right) q_1}{A \sin^2 \frac{\varphi_1}{2} + B \sin^2 \frac{\varphi_2}{2} + C \sin^2 \frac{\varphi_3}{2}} \end{aligned} \right.$$

Dabei ist der Kürze wegen  $\varphi_1$  statt  $\varphi_{i_1}$ ,  $\varphi_2$  statt  $\varphi_{i_2}$ ,  $\varphi_3$  statt  $\varphi_{i_3}$  geschrieben. Die Summe (12) können wir auch in der Form



$$(12) \left\{ \begin{aligned} S_{\lambda l} &= \frac{m}{(L_1 + 1)(L_2 + 1)C} \\ &\sum_{i_1=-L_1}^{+L_1} \sum_{i_2=-L_2}^{+L_2} \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_1 \sin l_1 \varphi_1 \sin \lambda_1 \varphi_1 \cos \left( l_2 + \frac{1}{2} \right) \varphi_2 \\ &\cos \left( \lambda_2 + \frac{1}{2} \right) \varphi_2 \\ &\left[ \frac{1}{L_3 + 1} \sum_{i_3=-L_3}^{+L_3} \frac{\cos \left( l_3 + \frac{1}{2} \right) \varphi_3 \cos \left( \lambda_3 + \frac{1}{2} \right) \varphi_3}{a^2 + \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_3} \right] \end{aligned} \right.$$

darstellen, wobei

$$(12'') \quad a^2 = \frac{A}{C} \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_1 + \frac{B}{C} \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_2$$

ist. Ich benutze nun eine Transformationsformel, welche ich früher angegeben habe.<sup>1)</sup> Diese gibt für die Summe

$$(13) \quad \frac{1}{L+1} \sum_{i=-L}^{+L} \frac{\cos \left( l + \frac{1}{2} \right) \varphi \cos \left( \lambda + \frac{1}{2} \right) \varphi}{a^2 + \sin^2 \frac{1}{2} \varphi} \quad \left( \varphi = \frac{i\pi}{L+1} \right)$$

den Ausdruck

$$(13') \quad \frac{1}{\pi} \sum_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\cos \left( l + \frac{1}{2} \right) \varphi \cos \left( \lambda + \frac{1}{2} \right) \varphi}{a^2 + \sin^2 \frac{1}{2} \varphi} e^{2is(L+1)\varphi} d\varphi.$$

Setzt man

$$(14) \quad I_m = \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{e^{im\varphi}}{a^2 + \sin^2 \frac{1}{2} \varphi} d\varphi,$$

kann also die Summe (13) folgendermaßen geschrieben werden

$$(15) \quad \left\{ \frac{1}{4\pi} [I_{l+\lambda+1+2s(L+1)} + I_{-(l+\lambda+1)+2s(L+1)} + I_{l-\lambda+2s(L+1)} + I_{-(l-\lambda)+2s(L+1)}] \right\}.$$

Das Integral  $I_m$  läßt sich durch die Transformation  $e^{i\varphi} = t$  und eine Residuenrechnung leicht auswerten; wir finden

$$(15') \quad I_m = 2\pi \frac{e^{-2|m|a}}{a\sqrt{a^2+1}},$$

wo

$$(15'') \quad e^{-a} = \sqrt{a^2+1} - a$$

1) Dissertation S. 78.

gesetzt worden ist. Nach (15) folgt dann, daß (13) für große Werte von  $L$ ,  $l$ ,  $\lambda$  und  $2(L+1) - (l+\lambda+1)$  den Grenzwert

$$(16) \quad \frac{1}{a\sqrt{a^2+1}} e^{-2|l-\lambda|a}$$

hat. Statt (16) können wir das Integral

$$(16') \quad \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{e^{i(l-\lambda)\varphi}}{a^2 + \sin^2 \frac{1}{2}\varphi} d\varphi$$

setzen.

Aus (12') folgt mit Einführung des Grenzwertes (16') der Summe (13)

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} \lim_{L_2 \rightarrow \infty} S_{\lambda\lambda} &= \frac{m}{(L_1+1)(L_2+1)} \\ &\cdot \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} d\varphi_3 \sum_{i_1=-L_1}^{+L_1} \sum_{i_2=-L_2}^{+L_2} \frac{\sin^2 \frac{1}{2}\varphi_1 \sin^2 \lambda_1 \varphi_1 \cos^2 \left( \lambda_2 + \frac{1}{2} \right) \varphi_2}{A \sin^2 \frac{1}{2}\varphi_1 + B \sin^2 \frac{1}{2}\varphi_2 + C \sin^2 \frac{1}{2}\varphi_3} \end{aligned} \right.$$

Bei der Bildung des Grenzwertes von  $\sum_{\lambda} S_{\lambda l} S_{\lambda \lambda}$  [vgl. (11')] kann man also  $S_{\lambda l}$  in bezug auf  $\lambda_3$  numerieren. Die Summation von (16) in bezug auf  $\lambda$  ( $\lambda$  soll dabei von  $-\infty$  bis  $+\infty$  laufen) gibt den Summenwert  $1/a^2$ . Folglich wird

$$(17') \quad \left\{ \begin{aligned} \lim_{L_2 \rightarrow \infty} \sum_{\lambda} S_{\lambda l} &= \frac{m}{(L_1+1)(L_2+1)} \\ &\cdot \sum_{i_1=-L_1}^{+L_1} \sum_{i_2=-L_2}^{+L_2} \frac{\sin^2 \frac{1}{2}\varphi_1 \sin l_1 \varphi_1 \sin \lambda_1 \varphi_1 \cos \left( l_2 + \frac{1}{2} \right) \varphi_2 \cos \left( \lambda_2 + \frac{1}{2} \right) \varphi_3}{A \sin^2 \frac{1}{2}\varphi_1 + B \sin^2 \frac{1}{2}\varphi_2} \end{aligned} \right.$$

Der Grenzwert von  $\sum_{\lambda} S_{\lambda l} S_{\lambda \lambda}$  ist das Produkt der Ausdrücke (17) und (17'). In derselben Weise folgt

$$\begin{aligned} \lim_{L_1 \rightarrow \infty} \lim_{L_2 \rightarrow \infty} S_{\lambda\lambda} &= \frac{m}{L_1+1} \cdot \frac{1}{(2\pi)^2} \\ &\cdot \iint_{-\pi}^{+\pi} d\varphi_2 d\varphi_3 \sum_{i_1=-L_1}^{+L_1} \frac{\sin^2 \lambda_1 \varphi_1 \sin^2 \frac{1}{2}\varphi_1}{A \sin^2 \frac{1}{2}\varphi_1 + B \sin^2 \frac{1}{2}\varphi_2 + C \sin^2 \frac{1}{2}\varphi_3} \end{aligned}$$

$$\lim_{L_1 \rightarrow \infty} \lim_{L_2 \rightarrow \infty} \sum_{L_3} S_{\lambda_1} = \frac{m}{(L_1 + 1)A} \sum_{l_1 = -L_1}^{+L_1} \sin l_1 \varphi_1 \sin \lambda_1 \varphi_1 = \begin{cases} \frac{m}{A}, & \text{wenn } l_1 = \lambda_1 \\ 0, & \text{wenn } l_1 \neq \lambda_1. \end{cases}$$

Schließlich folgt

$$\lim_{L_1 \rightarrow \infty} \lim_{L_2 \rightarrow \infty} \lim_{L_3 \rightarrow \infty} \sum_{\lambda} S_{\lambda l} S_{\lambda \lambda} = \frac{m^2}{A} \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\pi}^{+\pi} \frac{\sin^2 \frac{1}{2} \varphi_1 d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3}{A \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_1 + B \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_2 + C \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_3},$$

woraus dann nach (11) und (5') die erste Gleichung (8) nebst (8') folgt.

In ähnlicher Weise läßt sich beweisen, daß der Grenzwert der zweiten Summe (11') gleich Null ist. Nach (11), (9) und (9') ist

$$(19) \left\{ \begin{aligned} S'_{\lambda l} &= \frac{m}{N} \sum_{l_1 = -L_1}^{+L_1} \sum_{l_2 = -L_2}^{+L_2} \sum_{l_3 = -L_3}^{+L_3} \sin \frac{1}{2} \varphi_1 \cos \left( l_1 + \frac{1}{2} \right) \varphi_1 \sin \lambda_1 \varphi_1 \\ &\quad \cdot \frac{\sin \frac{1}{2} \varphi_2 \sin l_2 \varphi_2 \cos \left( l_2 + \frac{1}{2} \right) \varphi_2 \cos \left( l_3 + \frac{1}{2} \right) \varphi_3 \cos \left( l_3 + \frac{1}{2} \right) \varphi_3}{A \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_1 + B \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_2 + C \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_3} \end{aligned} \right.$$

Statt dessen kann man z. B. schreiben

$$(19') \left\{ \begin{aligned} S'_{\lambda l} &= \frac{m}{(L_2 + 1)(L_3 + 1)A} \\ &\quad \sum_{l_2 = -L_2}^{+L_2} \sum_{l_3 = -L_3}^{+L_3} \sin \frac{1}{2} \varphi_2 \sin l_2 \varphi_2 \cos \left( l_2 + \frac{1}{2} \right) \varphi_2 \cos \left( l_3 + \frac{1}{2} \right) \varphi_3 \\ &\quad \cos \left( l_3 + \frac{1}{2} \right) \varphi_3 \left[ \frac{1}{L_1 + 1} \sum_{l_1 = -L_1}^{+L_1} \frac{\cos \left( l_1 + \frac{1}{2} \right) \varphi_1 \cos \left( l_1 + \frac{1}{2} \right) \varphi_1}{b^2 + \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_1} \right], \end{aligned} \right.$$

wo

$$(19'') \quad b^2 = \frac{B}{A} \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_2 + \frac{C}{A} \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_3$$

ist. Für den eingeklammerten Ausdruck in (19') erhalten wir (für  $b \neq 0$ ) den folgenden Grenzwert, wenn  $L_1 \rightarrow \infty$

$$(19''') \quad \frac{1}{2b\sqrt{b^2 + 1}} [e^{-2|l_1 - \lambda_1 + 1|\beta} - e^{-2|l_1 - \lambda_1|\beta}],$$

wobei  $e^{-\beta} = \sqrt{b^2 + 1} - b$ .

Für  $b = 0$  ist  $S_{11} = 0$ . Bei der Summation von (19''') in bezug auf  $\lambda_1$  (vgl. oben) heben sich die Summen der beiden Ausdrücke in Klammer weg, woraus die zweite Gleichung (8) folgt.

Man bestätigt in derselben Weise, daß die Grenzwerte (8) von der Ordnung unabhängig sind, in der  $L_1$ ,  $L_2$  und  $L_3$  unendlich werden.

Wir betrachten jetzt die in der Formel (7) auftretende Summe

$$(21) \quad \sum_{\lambda} \left[ \sum_i \frac{(U_{ix}^i - U_{ix'}^i)(U_{\lambda x}^i - U_{\lambda' x}^i)}{\omega_{ix}^2} \right]^2.$$

Wird

$$(21') \quad s_{\lambda l} = \sum_i \frac{(U_{ix}^i - U_{ix'}^i) U_{ix}^i}{\omega_{ix}^2}$$

gesetzt, können wir (21) in der Form

$$(21'') \quad \sum_{\lambda} (s_{\lambda l} - s_{\lambda l'})^2$$

schreiben. Nach (9), (9') und (9'') und mit einer früher benutzten Transformation folgt

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} s_{\lambda l} = -m \sum_{S=-\infty}^{+\infty} \frac{4}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \sin \frac{1}{2} \varphi_1 \sin \lambda_1 \varphi_1 \cos \left( l_1 + \frac{1}{2} \right) \varphi_1 \\ \cdot \frac{\cos \left( \lambda_2 + \frac{1}{2} \right) \varphi_2 \cos \left( l_2 + \frac{1}{2} \right) \varphi_2 \cos \left( \lambda_3 + \frac{1}{2} \right) \varphi_3 \cos \left( l_3 + \frac{1}{2} \right) \varphi_3 e^{2iS(L+1)}}{A \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_1 + B \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_2 + C \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_3}, \end{aligned} \right. \quad (25)$$

wo

$$S(L+1)\varphi = S_1(L_1+1)\varphi_1 + S_2(L_2+1)\varphi_2 + S_3(L_3+1)\varphi_3.$$

Eine analoge Formel gilt natürlich für  $S_{\lambda l'}$ . Wir benutzen nun die Formeln

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} 2 \sin \lambda_1 \varphi_1 \cos \left( l_1 + \frac{1}{2} \right) \varphi_1 &= \sin \left( l_1 + \lambda_1 + \frac{1}{2} \right) \varphi_1 - \sin \left( l_1 - \lambda_1 + \frac{1}{2} \right) \varphi_1, \\ 2 \cos \left( \lambda_2 + \frac{1}{2} \right) \varphi_2 \cos \left( l_2 + \frac{1}{2} \right) \varphi_2 &= \cos \left( l_2 + \lambda_2 + 1 \right) \varphi_2 - \cos \left( l_2 - \lambda_2 \right) \varphi_2, \\ 2 \cos \left( \lambda_3 + \frac{1}{2} \right) \varphi_3 \cos \left( l_3 + \frac{1}{2} \right) \varphi_3 &= \cos \left( l_3 + \lambda_3 + 1 \right) \varphi_3 - \cos \left( l_3 - \lambda_3 \right) \varphi_3. \end{aligned} \right.$$

Es läßt sich zeigen, daß die Summe (21) für  $L_1 \rightarrow \infty$ ,  $L_2 \rightarrow \infty$ ,  $L_3 \rightarrow \infty$  den Grenzwert

$$(24) \quad -m^3 \sum_{\lambda=-\infty}^{+\infty} {}^{(3)} [I_{l_1-\lambda_1+\frac{1}{2}, l_2-\lambda_2, l_3-\lambda_3} - I_{l_1'-\lambda_1+\frac{1}{2}, l_2'-\lambda_2, l_3'-\lambda_3}]^3$$

hat, wobei

$$(24') \quad \left\{ \begin{aligned} I_{l_1+\frac{1}{2}, l_2, l_3} &= \frac{i}{16\pi^3} \cdot \\ &\frac{\int_{-\pi}^{+\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\sin \frac{1}{2} \varphi_1 e^{i(l_1+\frac{1}{2})\varphi_1 + i l_2 \varphi_2 + i l_3 \varphi_3}}{A \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_1 + B \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_2 + C \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_3} d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3. \end{aligned} \right.$$

Wird (23) in (22) eingeführt, braucht man m. a. W. an der Grenze (für unendliches Gitter) nur ein Integral zu berücksichtigen, das dem Wert  $S=0$  entspricht und wo im Zähler des Integranden das Produkt  $-\sin \frac{1}{2} \varphi_1 \sin(l_1 - \lambda_1 + \frac{1}{2}) \varphi_1 \cos(l_2 - \lambda_2) \varphi_2 \cos(l_3 - \lambda_3) \varphi_3$  steht.<sup>1)</sup>

Wir nehmen nun an, daß wenigstens eine der Zahlen  $l_1$ ,  $l_2$  und  $l_3$  groß ist, und suchen für diesen Fall einen Näherungswert von  $I_{l_1+\frac{1}{2}, l_2, l_3}$ . Wenn z. B.  $l_2$  groß ist, führen wir die Integration in  $\varphi_2$  aus und erhalten nach (14), (15') und (15'')

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} I_{l_1+\frac{1}{2}, l_2, l_3} &= \frac{i}{8\pi^3} \cdot \frac{1}{B} \cdot \\ &\frac{\int_{-\pi}^{+\pi} \sin \frac{1}{2} \varphi_1 e^{i(l_1+\frac{1}{2})\varphi_1 + i l_3 \varphi_3} \cdot e^{-2|l_2|\gamma}}{c \sqrt{c^2 + 1}} d\varphi_1 d\varphi_3, \end{aligned} \right.$$

worin

$$(25') \quad c^2 = \frac{A}{B} \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_1 + \frac{C}{B} \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_3, \quad e^{-\gamma} = \sqrt{c^2 + 1} - c.$$

Wir erhalten eine Näherung für große  $|l_2|$ , wenn wir

$$e^{-\gamma} = e^{-c}, \quad c = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{A}{B} \varphi_1^2 + \frac{C}{B} \varphi_3^2},$$

$$\sqrt{c^2 + 1} = 1, \quad \sin \frac{1}{2} \varphi_1 = \frac{1}{2} \varphi_1$$

setzen, und in (25) die Integrationen zwischen den Grenzen  $-\infty$  und  $+\infty$  führen. Wir finden so nach einiger Rechnung

1) Bei dem Grenzübergang zum unendlichen Gitter sollen  $L_1, l_1'$  usw. und die Differenzen  $L_1 - l_1, L_1 - l_1'$  usw. unendlich wachsen, während die Differenzen  $l_1 - l_1'$  usw. endlich bleiben sollen.

$$(26) \quad I_{l_1 + \frac{1}{2}, l_2, l_3} \approx -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{A\sqrt{ABC}} \frac{l_1 + \frac{1}{2}}{\left[ \frac{(l_1 + \frac{1}{2})^2}{A} + \frac{l_2^2}{B} + \frac{l_3^2}{C} \right]^{3/2}}.$$

Dieselbe Formel folgt bei der Voraussetzung, daß  $l_1$  oder  $l_2$  groß ist. Aus (24') folgt

$$(27) \quad I_{l_1 + \frac{1}{2}, l_2, l_3} = -I_{-l_1 - \frac{1}{2}, l_2, l_3} = I_{l_1 + \frac{1}{2}, -l_2, l_3} = I_{l_1 + \frac{1}{2}, l_2, -l_3}.$$

Aus (24), (26) und (27) folgt, daß die Summe (21) sicher klein ist, wenn nicht  $|l_1 - l'_1|$ ,  $|l_2 - l'_2|$  und  $|l_3 - l'_3|$  klein sind. Wenn  $l_1 - l'_1 = 1$ ,  $l_2 = l'_2$ ,  $l_3 = l'_3$  ist, findet man für (21) die grobe Näherung

$$-m^3 [I_{\frac{1}{2}, 0, 0} - I_{-\frac{1}{2}, 0, 0}]^3 = m^3 \left[ \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\pi}^{+\pi} \frac{\sin^2 \frac{1}{2} \varphi_1 d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3}{A \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_1 + B \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_2 + C \sin^2 \frac{1}{2} \varphi_3} \right]^3. \quad (3)$$

Wenn  $B$  und  $C$  klein gegen  $A$  sind, sieht man, daß die rechte Seite dieser Formel annäherungsweise gleich  $\frac{m^3}{A^3}$  ist. Daraus folgt dann die Formel (8").

#### § 5. Die Bedeutung der Glieder dritten und vierten Grades der potentiellen Energie für die Intensität der Röntgeninterferenzen bei einem eindimensionalen Gitter

Wir betrachten ein eindimensionales Gitter, das aus  $L$  Atomen ( $l = 1, 2, \dots, L$ ) besteht, deren Gleichgewichtslagen auf einer Geraden (der  $X$ -Achse) im gegenseitigen Abstand  $a$  liegen. Die Verrückung eines Atoms in die  $x$ -Richtung sei  $u_l$ . Die potentielle Energie des Gitters schreiben wir, mit Einführung der relativen Verrückungen  $\xi_l = u_l - u_{l-1}$ , in der Form

$$(1) \quad \Phi = \sum_{l=2}^L U_l, \quad \text{wobei} \quad U_l = \frac{A}{2} \xi_l^2 + \frac{B}{3} \xi_l^3 + \frac{C}{4} \xi_l^4$$

ist.

Wir nehmen an, daß irgendein Atom, z. B. das erste ( $l = 1$ ) festgehalten wird. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß  $u_1, u_2, \dots, u_L$  bei den Wärmeschwingungen des Gitters Werte zwischen  $u_2$  und  $u_2 + du_2$ ,  $u_3$  und  $u_3 + du_3$  usw. annehmen,



ist dann nach dem gewöhnlichen Ansatz der klassischen Statistik

$$(2) \quad C^{L-1} \cdot e^{-\frac{\Phi}{kT}} du_2 du_3 \dots du_l = \prod_{l=2}^L W_l,$$

wobei

$$(2') \quad W_l = c e^{-\frac{U_l}{kT}} d\xi_l \quad \text{und} \quad c \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{U_l}{kT}} d\nu_l = 1$$

ist. Wir benutzen bei der Berechnung der zuletzt aufgeschriebenen Integrale sowie der im folgenden auftretenden Integrale die Näherung

$$(3) \quad e^{-\frac{U_l}{kT}} = e^{-\frac{A}{2kT} \xi_l^2} \left( 1 - \frac{B}{3kT} \xi_l^3 - \frac{C}{4kT} \xi_l^4 + \frac{B^2}{18k^2 T^2} \xi_l^6 \right).$$

Dann folgt leicht

$$(3') \quad c = \sqrt{\frac{A}{2\pi kT}} \left[ 1 + \left( \frac{3C}{4A^2} - \frac{5B^2}{6A^3} \right) kT \right],$$

ferner als mittlere Verrückung benachbarter Atome bei der Temperatur  $T$

$$(4) \quad \bar{\xi}_l = c \int_{-\infty}^{+\infty} \xi_l e^{-\frac{U_l}{kT}} d\xi_l = -\frac{Bk}{A^2} T.$$

Damit Temperatúrausdehnung stattfindet, muß  $B$  negativ sein, der Wärmeausdehnungskoeffizient ist

$$(4') \quad \beta = -\frac{Bk}{A^2 a}.$$

Die mittlere potentielle Energie ist

$$(5) \quad \begin{cases} (L-1) c \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{U_l}{kT}} \cdot U_l d\xi_l \\ = (L-1) kT \left[ \frac{1}{2} + kT \left( \frac{5B^2}{6A^3} - \frac{3C}{4A^2} \right) \right]. \end{cases}$$

Die mittlere kinetische Energie ist  $\frac{1}{2}(L-1)kT$ . Wenn die Differenz  $\frac{5B^2}{6A^3} - \frac{3C}{4A^2}$  positiv ist, wächst die spezifische Wärme mit der Temperatur; um den bei hohen Temperaturen beobachteten Anwachs der spezifischen Wärme über den Dulong-

Petitschen Wert hinaus, zu erklären, nimmt Born im dreidimensionalen Falle an, daß die entsprechende Differenz positiv ist.

Wir denken uns nun, daß eine ebene Röntgenwelle auf das eindimensionale Gitter fällt. Die mittlere Intensität der Interferenzstrahlung ist dann in einem Punkte  $P$ , dessen Abstand vom Gitter im Verhältnis zu dessen Länge groß ist

$$(6) \quad I = |\Phi|^2 \sum_{l'l'} e^{i(l-l')\kappa a(a-a_0)} \overline{K_{ll'}}.$$

$\alpha_0$  und  $\alpha$  sind die Kosinusse der Winkel, welche die einfallende Welle bzw. die Richtung vom Gitter nach dem Punkte  $P$  mit der  $x$ -Achse bilden.  $\Phi$  ist der Streuungsfaktor eines einzelnen Atoms und  $\kappa = \frac{2\pi}{\lambda}$ , wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist. Ferner ist

$$K_{ll'} = e^{i\kappa(\alpha-\alpha_0)(u_l - u_{l'})}.$$

Bei  $l > l'$  ist  $u_l - u_{l'} = \xi_l + \xi_{l-1} + \dots + \xi_{l'+1}$  folglich

$$\overline{K_{ll'}} = \prod_{l'+1}^l c \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\kappa(\alpha-\alpha_0)\xi_l - \frac{U_l}{kT}} d\xi_l.$$

Mit Anwendung der oben angegebenen Entwicklung von  $e^{-\frac{U_l}{kT}}$  findet man

$$(7) \quad I = |\Phi|^2 \sum_{l'l'} e^{i(l-l')\kappa a_T(a-a_0) - |l-l'|\varepsilon'},$$

wobei

$$(7') \quad \varepsilon' = \varepsilon \left\{ 1 + kT \left[ \frac{B^2}{A^3} (4 - 2\varepsilon) - \frac{C}{A^2} (3 - \varepsilon) \right] \right\},$$

$$(7'') \quad a_T = a(1 + \beta T - \frac{2}{3}\varepsilon \beta T)$$

und in den letzten Formeln

$$(7''') \quad \varepsilon = \frac{kT}{2A} \kappa^2 (a - a_0)^2.$$

Für  $B = C = 0$ , d. h. bei Vernachlässigung der Wärmeausdehnung und verwandte Phänomene, wäre  $a_T = a$ ,  $\varepsilon' = \varepsilon$ . Diese Annahme führt auf eine von Schrödinger<sup>1)</sup> in anderer Weise abgeleitete Formel für das eindimensionale Gitter.

1) E. Schrödinger, a. a. O.

Wir können hier auf die Ausführung der Summation im Ausdruck für  $J$  verzichten, und die Diskussion direkt an die Formel (7) anknüpfen.

Die Lagen der Interferenzmaxima werden offenbar aus der Gleichung  $\pi a_T(\alpha - \alpha_0) = 2n\pi$  bestimmt ( $n$  ganze Zahl) und sind mit  $a_T$  von der Temperatur abhängig. Diese Abhängigkeit wäre ja eigentlich trivial, wenn sie nur darin bestände, daß die Wärmeausdehnung zu berücksichtigen wäre, d. h. wenn  $a_T = a(1 + \beta T)$  wäre. Im Ausdruck für  $a_T$  kommt aber noch das Glied  $-\frac{2}{3}\epsilon\beta Ta$  hinzu, welches mit  $\epsilon$  von der Lage des Interferenzmaximums abhängt. Man könnte meinen, daß entsprechende Glieder in der Theorie des dreidimensionalen Gitters Abweichungen vom Braggschen Gesetz hervorrufen würden, aus § 3 und § 4 folgt aber, daß die genannten Glieder nur eine schwache Streustrahlung geben.

Der Faktor  $e^{-|t-t'|^2}$  in (7) stellt die Verkleinerung der Interferenzfähigkeit zweier Atome infolge der Wärmebewegung dar. Die Formel (7) zeigt, daß  $\epsilon'$  Glieder zweiten (und dritten) Grades von  $T$  enthält. Entsprechendes muß auch beim dreidimensionalen Gitter zutreffen.

Upsala, im März 1927.

(Eingegangen am 11. März 1927)

## 2. *Über Hysteresiswärme und magnetische Energie in ferromagnetischen Körpern;* *von Udo Adelsberger*

(Hierzu Tafel II)

### 1. Ziel und Einteilung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, die magnetische Energie eines Stahlstabes für jeden Punkt, der in der Magnetisierungsebene zugänglich ist, sowie die Hysteresiswärme, die einer beliebigen Feldänderung entspricht, zu messen. Hierbei ergab sich nebenher als Resultat eine wesentlich genauere experimentelle Bestätigung des Warburgschen Gesetzes, als das bisher der Fall war.

In einem Eisenstab, der beliebig wechselnden magnetisierenden Kräften ausgesetzt ist, wird erfahrungsgemäß Wärme entwickelt, die — abgesehen von der Jouleschen Wärme der Wirbelströme — von der Hysteresiswärme herrührt. Die Magnetisierung des Stabes als Funktion der Feldstärke für einen geschlossenen stetigen Zyklus aufgetragen, ergibt in der Magnetisierungsebene das bekannte Bild der Hysteresisschleife. Ist der Magnetisierungsweg nicht geschlossen, so muß die Differenz aus aufgewendeter Arbeit und Wärme ein Äquivalent finden, als welches nur die Energievermehrung des Körpers in Betracht kommt, da keine anderen feststellbaren Wirkungen auftreten.

Die magnetische Energie  $U$  für die Volumeneinheit eines ferromagnetischen Körpers ist nach der Maxwellschen Theorie in einem Raume, in dem keine elektrischen Kräfte wirksam sind,

$$U = \int_0^M H dM + \frac{H^2}{8\pi} - Q,$$

wenn die Energie im 0-Punkt der Magnetisierungsebene ( $H, B = 0$ ) willkürlich  $= 0$  gesetzt wird und das Flächenintegral ebenso wie die entwickelte Hysteresiswärme  $Q$  vom 0-Punkt aus gerechnet werden. Einem späteren Abschnitt soll es vor-

behalten sein, diese Formel aus den Maxwell'schen Gleichungen abzuleiten und zugleich die Richtigkeit der Behauptung zu zeigen, daß der gesamte bei meinen Messungen erhaltene Effekt von der Hysteresiswärme und nicht etwa ein Teil von Wirbelströmen im Eisenkörper herrührt.

Hiernach erhält man also die Energievermehrung, wenn es gelingt, Fläche und Wärmeeffekt für kleine Feldänderungen zu messen. Es darf also nicht, wie bei bisherigen Messungen, die äußere magnetisierende Kraft periodisch zwischen einem Maximal- und Minimalwert schwanken; man muß vielmehr kleine schrittweise Feldänderungen vornehmen.

Also ist das Prinzip der Messung folgendes. Der Stahlstab wird entmagnetisiert, hierauf einem schrittweise wachsenden bekannten longitudinalen Felde unterworfen und die zu jedem Schritt gehörige Wärmeentwicklung gemessen. Da die Fläche  $\int H dM + \frac{H^2}{8\pi}$  aus der Magnetisierungskurve zu entnehmen ist, erhält man für den Endpunkt eines jeden Schrittes die magnetische Energie, die der Körper an dieser Stelle besitzt. Hat man die Sättigung der Magnetisierung in einer Richtung nahezu erreicht, so verläßt man die Neukurve und beginnt ein schrittweises Durchlaufen der Hysteresiskurve nach abnehmenden und schließlich negativen Feldwerten hin, wodurch für diesen Hysteresisast in derselben Weise die Energie ermittelt wird. Wählt man für die Messung noch beliebige andere Magnetisierungswege, wie etwa kleinere Hysteresisschleifen u. a., so erhält man bei genügender Anzahl der beobachteten Punkte eine Vorstellung von dem gesamten Wertevorrat, deren die magnetische Energie unseres Stahlstückes fähig ist, und seiner Verteilung, oder mit anderen Worten: wir erhalten bei geeigneter Darstellung ein anschauliches Bild von der Energiefläche, die  $U$  als eindeutige Funktion in jedem Punkt der  $HM$ -Ebene darstellt.

Summiert man endlich die bei einem beliebigen geschlossenen Zyklus gefundenen Einzelwerte der Wärme und vergleicht sie mit der in der  $HM$ -Ebene umlaufenen Fläche, so soll sich nach dem Warburg'schen Gesetz Übereinstimmung ergeben; also geben uns solche Messungen wie die beschriebenen die Möglichkeit, dies Gesetz experimentell nachzuprüfen; diese Probe ist in der Tat jedesmal durchgeführt worden und das Ergebnis im folgenden mitgeteilt.

## 2. Die Aufnahme der Hysteresisschleifen

Die Messungen sollten an zylindrischen Stahlstäben erfolgen. Um einen genügend großen Wärmeeffekt sicherzustellen, war es nötig, sehr hartes Material zu wählen, und so lieferte Krupp-Essen zwei Stäbe, aus einer Art Koerzit und aus Wolframmagnetstahl, die eine Koerzitivkraft von 166 bzw. 61,3 Gauss hatten. Sie waren 15 cm lang und 1,5 cm dick. Ein solches Dimensionsverhältnis war nötig, weil die Stäbe bei erträglicher Größe der ganzen Anordnung genügende Wärmekapazität besitzen mußten, damit nicht die winzigen durch Hysteresis entwickelten Wärmemengen durch Aus- oder Einstrahlung zu sehr gefälscht wurden.<sup>1)</sup> Jeder der Stäbe hatte (zur Aufnahme der Thermoelemente) vier zylindrische Bohrungen von  $1\frac{1}{2}$  mm Durchmesser, die von der einen Grundfläche aus 5 cm tief eindringen. Das Volumen (26,16 ccm) wurde aus den geometrischen Dimensionen berechnet.

Die Aufnahme der Hysteresiskurve mit dem gewöhnlichen Magnetometer war nicht möglich, weil das Erdfeld infolge ungünstiger Lage des Instituts mitten in der Stadt starke Störungen zeigte. Diese betrugen bis zu 20 Skalenteilen, so daß an die Beobachtung einer Ablenkung nicht zu denken war. Unter diesen Umständen bewährte sich ein im hiesigen Institut konstruiertes störungsfreies Torsionsmagnetometer nach Kohlrausch und Holborn<sup>2)</sup> auf das Beste. Das Störungsfeld war homogen genug, um bei einem Abstand der astatischen Nadeln von etwas über 1 m nur noch unmerkliche Schwankungen hervorzurufen. Zur Aufhängung des Systems wurde ein ausgeglühter Platin-Iridiumdraht von 0,15 mm Stärke gewählt, der ihm eine Richtkraft vom  $1\frac{1}{2}$ fachen des gewöhnlichen Magnetometers erteilte.

Die Justierung erfolgte im magnetischen Meridian, die ablenkende Kraft wirkte aus der ersten Hauptlage auf die obere Nadel. Die Magnetisierungsspule, die unverändert auch zu den Wärmemessungen benutzt wurde, trug auf 33 cm Länge

1) Denn man muß berücksichtigen, daß noch eine Temperaturzunahme von  $10^{-5}$  Grad sicher feststellbar sein mußte, innerhalb einer Magnetisierungsspule, in der die erzeugte Leistung bis über 1 Kilowatt betrug.

2) F. Kohlrausch u. L. Holborn, Ann. d. Phys. 10. S. 287. 1903; vgl. auch E. Gumlich, Leitfaden der magnetischen Messungen, S. 47.

8 Lagen zu je 260 Windungen aus Kupferdraht von 0,8 qmm Querschnitt. Im mittleren Teil jeder Lage wurden die Windungen gezählt und so die Spulenkonstante ermittelt, die den Zusammenhang zwischen Strom und äußerer Feldstärke für den Fall der als unendlich lang gedachten Spule festlegt:

$$H_0 = 0,4 \pi n i = 79,6 i,$$

worin  $n = 63,40$  die Anzahl Windungen pro Zentimeter bedeuten, und  $H_0$  in Gauss,  $i$  in Amp. zu rechnen sind. Wegen der entmagnetisierenden Wirkung der Spulendflächen kommt ein Korrektionsfaktor hinzu. Die Spule habe die Länge  $l$  und den laufenden Radius  $r$ ; nenne ich  $\lambda$  die Länge des Stahlstabes, so kann man so rechnen, als ob auf den Endflächen  $q$  die magnetischen Mengen  $m = \pm n i q$  sich befänden, und dann ergibt sich nach dem Coulombschen Gesetz ( $x$  Abstand in Achsenrichtung vom Spulenmittelpunkt):

$$H_0 = 0,4 \pi n i - \frac{n i q}{10} \left[ \frac{1}{\left(\frac{l}{2} + x\right)^2} + \frac{1}{\left(\frac{l}{2} - x\right)^2} \right].$$

Dieser Ausdruck muß über die Länge des Stahlkörpers, sowie über den Windungsradius der Spule gemittelt werden. Die erste Mitteilung ergibt:

$$H_0 = 0,4 \pi n i \left[ 1 - \frac{2r^2}{l^2 - l^2} \right]$$

und die zweite:

$$H_0 = 0,4 \pi n i \left[ 1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{r_1^2 + r_1 r_2 r_2^2}{l^2 - l^2} \right],$$

wo  $r_1 = 2,6$  und  $r_2 = 3,5$  den inneren bzw. äußeren Radius der Spule bedeuten. Rechnen wir mit den oben angegebenen Zahlen den Wert aus, so wird:

$$H_0 = 79,6 i [1 - 0,022] = 77,9 i.$$

Um die störende Wärmewirkung der Magnetisierungsspule abzuschwächen, wurde der Draht direkt auf ein doppeltes Messingrohr gewickelt, das durch fließendes Wasser gekühlt wurde. Aus diesem Grunde und wegen der weiteren Wärmeisolationen, die den Stahlstab umgaben, mußte der innere Durchmesser des Wicklungsraumes 5 cm betragen. Dann konnte natürlich bei einer Länge der Stäbe von 15 cm nicht auf streng

homogene Magnetisierung gerechnet werden. Das war aber auch gar nicht nötig, denn die von einer solchen Inhomogenität herührenden Fehler konnten keine ins Gewicht fallenden Versuchsfehler der Wärmemessungen verursachen.

Die Kompensation der Wirkung des Magnetisierungsstromes wurde durch eine entgegengesetzt angebrachte Flachspule von 6 Windungen auf 11,44 cm Radius erreicht. Da die Flachspule in ihrer geometrischen Gestalt von der der Magnetisierungsspule abweicht, ergab sich in abgelenkter Lage ein Fehler in der Kompensation von höchstens 0,35 Proz., der unberücksichtigt bleiben durfte. Die Anordnung wurde in dieser Form benutzt, um mit derselben Spule als Tangentenbussole bequem eichen zu können, da ihr axiales Feld genau bekannt ist. Die Eichung erfolgte vor und nach jeder Messung durch einen bekannten Strom, der die Flachspule allein in gemessener Entfernung von der oberen Magnetometernadel durchfloß. Gerechnet wurde, wie es in Gumlich (S. 49) angegeben ist, und man erhielt also als Apparatkonstante  $C$  das Verhältnis aus Direktionskraft des Drahtes zum magnetischen Moment der oberen Nadel. Das Produkt einer zweiten Konstanten  $k$  in den auf Bogen reduzierten Ausschlag war ohne weiteres die zu messende Magnetisierung des Stahlstabes für die Volumeneinheit. Die zugehörige Feldstärke ergab sich in bekannter Weise aus der Formel:

$$H = H_0 - PM,$$

wo  $H$  die wahre,  $H_0$  die äußere Feldstärke und  $P$  den Entmagnetisierungsfaktor bedeutet.  $P$  hatte den Wert 0,255.

Die Magnetisierung als Funktion der Feldstärke ist im folgenden für beide Stahlstäbe in Tabellenform mitgeteilt, und zwar für alle geschlossenen Schleifen, die bei den Messungen durchlaufen wurden. Es sind dies je eine große und eine kleine Hysteresisschleife ( $A, a$ ;  $B, b$ ; vgl. Figg. 1 und 2), sowie beim Koerzistab eine Schleife  $a'$ , die sich dadurch ergab, daß man den magnetisierenden Strom zweimal hintereinander in derselben Richtung bis zum Maximum ein- und ausschaltete. Da der Stahl sehr hart und der Entmagnetisierungsfaktor verhältnismäßig groß war, konnte auch ein äußeres Feld von 700 Gauss noch nicht ganz Sättigung hervorrufen. Zunächst wurden die Neukurve und die Hysteresiskurven für den Koerzit-

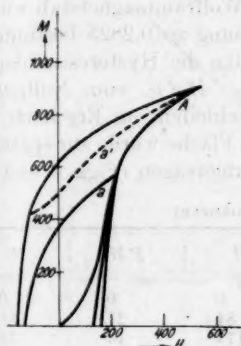


stab aufgenommen:  $A$ ,  $a$  und  $a'$ . Es war für alle magnetometrischen Messungen:

der Skalenabstand  $2A = 1786$  mm;

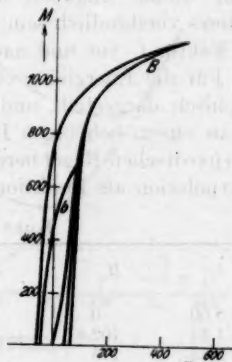
der Abstand der Eichspule  $a_1 = 743$  mm;<sup>1)</sup>

der Abstand des Stahlstabes  $a = 1031$  mm.



Koerzit. Kurve  $A$  und  $a, a'$

Fig. 1



Wolframstahl. Kurve  $B$  und  $b$

Fig. 2

Es ergibt sich für  $C$  nach Gumlich für einen Eichstrom  $i = 5,00$  Amp. und einen Ausschlag  $e = 36,2$  Doppelmillimeter:

$$C = \frac{2r^2 \pi n i}{10(a_1^3 + r^3)^{1/3}} \cdot \frac{1 - \frac{\frac{3}{4}l^2}{a_1^3 + \frac{4}{4}} + \psi}{\frac{e}{2A} \left(1 - \frac{5}{6} \left(\frac{e}{2A}\right)^2\right)} = 2,88 \cdot 10^{-1},$$

$$M = \frac{C \cdot a^3}{2V \left(1 + \frac{\frac{1}{2}L^2 - \frac{3}{4}l^2}{a^3} + \psi\right)} \cdot \frac{e}{2A} \left(1 - \frac{5}{6} \left(\frac{e}{2A}\right)^2\right) = 3,66e \text{ für Koerzit.}$$

Hierin sind:  $r$ ,  $n$  Radius und Windungszahl der Flachspule,  $l$  Länge der Magnetometernadel ( $= 6$  cm),  $L$ ,  $V$  Länge und Volumen des Stahlstabes.

<sup>1)</sup> Dieser Abstand wurde so gewählt, weil dann die Korrektion  $\psi$  wegen der Beeinflussung der Astasierungsnadel Null wird.

Der Reduktionsfaktor  $1 - \frac{5}{6} \left( \frac{e}{2A} \right)^2$  wurde für den Koerzistab nicht berücksichtigt, da hierdurch nur für die oberste Spitze der Hysteresiskurve ein Fehler über 1 Proz. entstand. Selbstverständlich wurden die Hysteresiskurven nach beiden Seiten gemessen, so daß alle einseitigen Fehler fortfielen. Nach diesen Angaben werden die folgenden Tabellen ohne weiteres verständlich sein. (Für den Wolframmagnetstab wurde der Faktor  $C$  vor und nach der Messung zu 0,2825 bestimmt.)

Für die Energieberechnung wurden die Hysteresisschleifen graphisch dargestellt und die Fläche  $H dB$ , vom Nullpunkt bis zu einem beliebigen Punkt der Schleifen, in Erg nach der Simpsonschen Regel berechnet. Die Fläche wurde zur späteren Interpolation als Funktion von  $M$  aufgetragen (Figg. 3 und 4).

Kurve A (mit Neukurve)

$i$	$H_0$	$e$	$M$	$PM$	$H$
0,00	0	0	0	0	0
+ 1,32	+ 102,8	+ 23	+ 84	+ 21	81,8
2,25	175	47,5	173	44	131
3,24	252	90	328	84	168
4,75	370	156	571	146	224
+ 9,85	766	+ 248	911	232	+ 534
4,51	351	203	747	190	161
3,11	242	186	684	174	68
0,00	0	115	422	108	— 108
— 2,09	— 163	+ 3,5	13	3	166
3,19	248	— 74	— 273	— 69	— 179
4,65	362	150	551	140	222
6,63	516	207	760	194	322
9,85	766	248	911	232	534
Kurve a					
4,75	370	156	571	146	224
3,20	249	138	504	128	121
+ 1,32	102,8	104	380	97	5,8
0,00	0	72	263	67	— 67
— 1,32	102,8	+ 21	77	20	— 122,8
2,25	175	— 31	— 113	— 29	— 146
3,22	251	92	336	86	— 165
4,75	370	156	571	146	— 224
Kurve a'					
0,00	0	+ 113,7	+ 416	+ 106	— 106
+ 3,35	261	166	610	155	+ 106
5,09	396	193	710	181	215
6,78	528	215	788	201	327
10,00	779	247	907	231	548
3,24	252	186	681	174	78
0,00	0	113,7	416	106	— 106

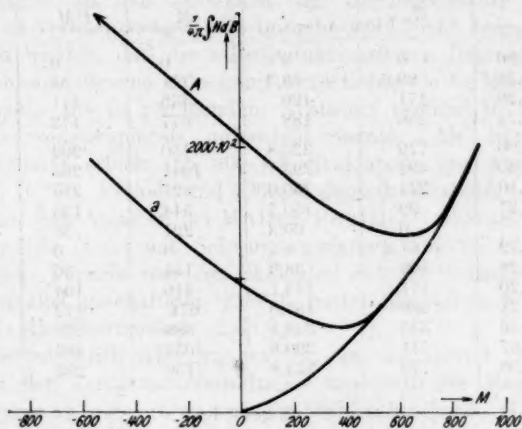


Fig. 3. Koerzit (Fläche)

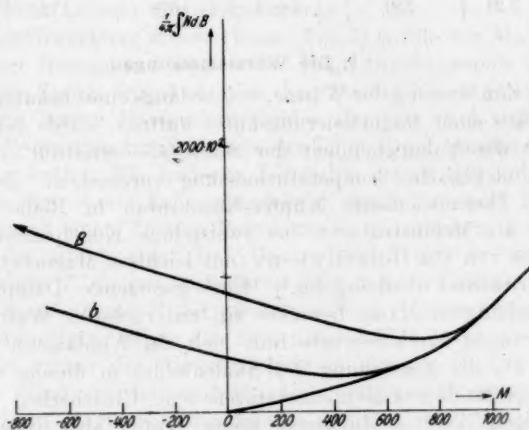


Fig. 4. Wolframstahl

Kurve B (mit Neukurve)

$i$	$H_0$	$e$	$M$	$PM$	$H$
0,00	0	0	0	0	0
+ 1,28	99,6	+ 58,3	+ 211	+ 54	+ 45,6
2,20	171	120	435	111	60
3,21	250	188	677	172	78
10,00	779	325,8	1150	293	486
6,30	491	293,1	1041	265	226
3,10	241	230,6	827	210	21
1,27	99	150,7	544	138,5	— 39,6
0	0	60,8	221	56	— 56
— 0,79	— 61,5	0	0	0	— 61,5
1,28	100	38,9	— 141	— 36	64
2,20	171	113,1	410	104	67
3,21	250	187,0	674	172	78
4,56	355	248,1	889	226	129
6,57	511	290,6	1033	263	248
10,00	779	325,8	1150	293	486

Kurve b.

+ 3,21	+ 250	+ 188,3	+ 678	+ 172	+ 78
1,28	100	117,9	427	108,6	— 8,6
0	0	42,1	153	39,0	— 39,0
— 0,60	— 46,7	0	0	0	46,7
1,28	100	— 50,4	— 183	— 46,7	— 53,3
2,20	171	120,4	436	111,4	59,6
3,21	250	188,3	678	172	78

### 3. Die Wärmemessungen

Zur Messung der Wärme, welche längs eines bekannten Wegstückes einer Magnetisierungskurve auftritt, wurde der Wasservwert der Volumeneinheit der Stahlstäbe ermittelt (s. u.) und eine elektrische Temperaturmessung vorgesehen. Es wurden vier Thermoelemente Kupfer-Konstantan in Reihe benutzt, und als Meßinstrument das zweispulige Kugelpanzergalvanometer von Du Bois-Rubens (mit leichtem Magnetsystem) in Juliuscher Aufhängung.<sup>1)</sup> Eine genügende Dämpfung der aufgehängten Masse bewirkte ein untergelegter Wattebausch; Störungen durch bewegte Luft hielt ein Windkasten ab.

Da die Einstellung des Skalenbildes in diesem Zustande bei geöffnetem Galvanometerkreis eine Unsicherheit von nur wenigen Zehntel Millimeter zeigte, waren also diese mechanischen und erdmagnetischen Schwankungen völlig gegen die

1) W. H. Julius, Wied. Ann. 56, S. 151. 1893.

später zu beschreibenden thermischen, die von den Temperaturschwankungen an den Lötstellen der Thermoelemente herührten, zu vernachlässigen. Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, daß die selbstinduktionsfreien Regelwiderstände ebensowenig eine Ablenkung hervorriefen wie die Magnetisierungsspule, die in genügendem Abstände vertikal in Höhe des Galvanometerspiegels aufgestellt wurde. Als Normalempfindlichkeit erhielt ich  $800 \cdot 10^6$  Skalenteile pro Ampere. (Für  $1\Omega$ , 10 Sek. Periode und 1000 Skalenteile Abstand.) Dies stimmt mit den Angaben bei Müller-Pouillet<sup>1)</sup> überein. Gemessen wurde (s. u.) mit Schwingungsdauern von 9–12 Sek. Bei 11 Sek. Periode war ein Skalenteil =  $3 \cdot 10^{-10}$  Amp. Die beiden parallel geschalteten Spulen hatten denselben Widerstand wie die Thermosäule (2,5 Ohm).

Außerordentlich schwierig war es, eine annähernd gleiche Konstanz der Temperaturverhältnisse innerhalb der Magnetisierungsspule zu erzielen, wo sich der Stahlstab befand. Hierfür war vor allem die Überlegung maßgebend, daß man auch die Lötstellen konstanter Temperatur, die nicht der Wirkung der Hysteresiswärme ausgesetzt waren, geschützt, und derart anbringen mußte, daß jede störende Temperaturschwankung sämtliche Lötstellen des Thermoelements gleichzeitig erreichte und auf diese Weise nahezu unwirksam wurde.

Zur Verwirklichung dieses Planes (Fig. 5) wurde der Stahlstab an einer Hartgummistange in die Magnetisierungsspule gehängt. Diese Stange trug 3 cm über dem Stahlstab einen gleich dicken, 3 cm langen Hartgummizylinder, der vier nach unten gerichtete Bohrungen zur Aufnahme der Lötstellen *L* konstanter Temperatur hatte. Die anderen Lötstellen waren gegenüber 5 cm tief in den Stahlzylinder eingebettet, durch Schellack isoliert und durch einen Tropfen Petroleum in thermischem Kontakt mit der Stahlmasse. Das Ganze befand sich in einer Thermosflasche *T*, die nur noch durch einen dünnen Luftmantel von der Wasserkühlung *K* der Spulenwicklung *S* getrennt war. In dieser Anordnung zeigte das Skalenbild völlige Ruhe, wenn 12 Stunden vorher die Wasserkühlung in Gang gesetzt war. Die ersten Blindversuche ergaben jedoch, daß das Einschalten eines mittleren Magnetisierungsstromes schon nach 2 Minuten einen so außerordentlich starken Temperaturgang hervorrief,

1) Müller-Pouillet, IV, 2, S. 398.

daß an ein Messen nicht zu denken war. Es mußte daher dafür gesorgt werden, daß die störende Wärme gleichmäßiger zum Stahl- und Hartgummizylinder geleitet wurde.

Dies bewirkte ein über beide Zylinder mit nur wenig Spielraum gestülptes Kupferrohr (vgl. Fig. 5), das auch noch oben und unten mit Kupferböden verschlossen war und sehr gleich-

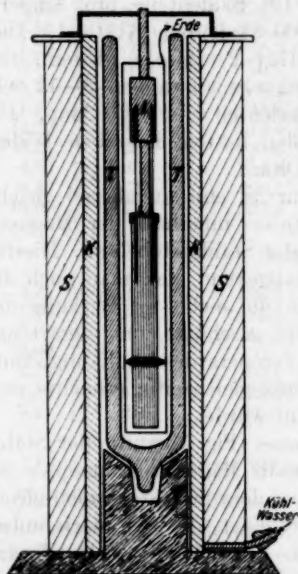


Fig. 5. Meßanordnung

mäßige Temperaturverhältnisse zur Folge hatte. Durch zwei dünne Seidenbänder wurde das Kupferrohr in der Thermosflasche zentrisch gehalten und so zwischen beiden noch ein weiterer schützender Luftmantel geschaffen. Unter diesen Umständen zeigte sich erst 5 Minuten nach Einschalten eines mittleren Stromes (5 Amp.) ein Gang (Nullpunktsverlagerung) von 30 Skalenteilen in der Minute, welcher, da die Gesamtdauer der Messungen selten 5 Minuten erreichte, nur in wenigen Fällen berücksichtigt zu werden brauchte.

Nun wurde noch eine Störung beim Einschalten beobachtet, welche sich nicht änderte, wenn im Starkstrom- oder Galvanometerkreis der Widerstand variiert wurde und auch in weiten Grenzen von der angelegten Spannung unabhängig war. Die hervorgerufene Ablenkung betrug 50 Skalenteile, auch bei 10000 Ohm im Galvanometerkreis, konnte also nicht von Thermokräften herrühren und ebensowenig eine magnetische Einwirkung auf das Nadelsystem sein, weil sie ja von der Stärke des Magnetisierungsstromes unabhängig war. Es wurden zuerst Kriechströme von den Starkstromleitungen her angenommen; daher wurde der gesamte Galvanometerkreis auf Porzellan gestellt, was aber nur eine wesentliche Verminderung der Empfindlichkeit des Kreises gegen Berührung zur Folge hatte. Eine weitere Beobachtung zeigte nun, daß die genannte Ablenkung

nach etwa einer Minute abgeklungen war; und alle diese Gründe machten die Annahme einer elektrostatischen Einwirkung der Magnetisierungsspule auf die hineingehängten Thermoelemente und damit auf den Galvanometerkreis wahrscheinlich. Es wurden daher der Kupferzylinder und die Aufhängung des Galvanometers geerdet und dadurch der Fehler restlos beseitigt.

Wie zu erwarten war, zeigten sich auch störende Induktionserscheinungen im Galvanometerkreis bei Änderung des Magnetisierungsstromes, trotzdem alle Leitungen, sowie auch die Thermoelemente selbst gut verdrillt waren. Also wurde noch eine Kompensationsspule von drei Windungen in einigem Abstand von der Magnetisierungsspule so eingestellt, daß bei kleinen Feldänderungen kein sichtbarer Induktionsstoß auftrat (vgl.

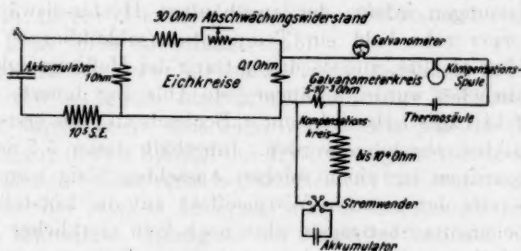


Fig. 6. Schaltschema

die Schaltung Fig. 6). Hier ist auch noch ein Eichkreis zu sehen, der die sehr kleine, unten beschriebene Eichspannung lieferte.

Außerdem mußte eine Kompensationsvorrichtung geschaffen werden, die es gestattete, jeden konstanten Ausschlag rückgängig zu machen oder den Ruhepunkt des Galvanometers an beliebige Stellen der Skala zu verlegen; erstens, weil die Skalenlänge sonst nicht ausgereicht hätte, um einen ganzen Zyklus ununterbrochen zu messen, und zweitens, weil auch die Galvanometerempfindlichkeit ein wenig über den Skalenbereich variierte. Zu diesem Zwecke wurde ein etwa 2 cm langes Stück der Galvanometerleitung freigelegt und hieran unter Zwischenschaltung eines Kommutators und eines Widerstandskastens ein Akkumulator angeschaltet, so daß leicht durch diese Kompensationsvorrichtung jede gewünschte Zusatzspannung an das Galvanometer gelegt werden konnte.



Die Messungen gingen nun so vor sich: Der schrittweise veränderte Magnetisierungsstrom wurde an einem Präzisionsvoltmeter abgelesen, das zu einem Normalohm parallel lag; der zugehörige Wärmeeffekt mit Fernrohr und Skala beobachtet. Die Kompensationsvorrichtung wurde benutzt, wenn sich das Galvanometer infolge der einseitig sich häufenden Ausschläge vom eigentlichen Meßbereich auf der Skala, für den die Empfindlichkeit bestimmt worden war, entfernte.

Um die Empfindlichkeit, d. h. den „Ergwert“, eines Skalenteiles zu bestimmen, wurde folgende Überlegung angestellt. Das Galvanometer war mit 5,5 Sek. Halbschwingungszeit nahe aperiodisch, d. h. der Unterschied zwischen erstem Umkehrpunkt und endgültigem Ausschlag sehr gering (maximal 16 Proz.). Da baldige Störung durch die Spulenwärme drohte und sich bei den Messungen infolge der angehäuften Hysteresiswärme im Stahlkörper sehr bald ein Temperatur-(-abkühlungs-) Gang<sup>1)</sup> bemerkbar machte, und da dieser Gang der Meßgenauigkeit um so gefährlicher wurde, je länger jede Ablesung dauerte, mußte der Effekt ballistisch, d. h. unter Beobachtung des ersten Umkehrpunktes, abgelesen werden. Innerhalb dieser 5,5 Sek., die im allgemeinen für einen solchen Ausschlag nötig waren, war auch bereits der gesamte Wärmeeffekt auf die Lötstellen des Thermoelements übertragen, aber noch kein merklicher Bruchteil durch Ausstrahlung verloren gegangen. Denn wenn man die Wärmeleitung sogar noch zunächst beiseite läßt und nach dem Newtonschen Gesetz annimmt, daß die Temperaturzunahme der Lötstellen vom Augenblick an, wo die Hysteresiswärme entwickelt wurde, proportional der herrschenden Temperaturdifferenz zwischen Stahlstab und Lötstellen ist, so wird also sicher schon in den ersten Sekunden (vgl. etwas weiter unten) die Hauptwärmemenge sehr energisch auf das Thermoelement übertragen, und auch damit die Methode der ballistischen Messung gerechtfertigt. Aus Beobachtungen mit verschiedenen Perioden des Instruments ergab sich nämlich, daß die gesamte Wärme jedenfalls nicht vor 3 Sek. übertragen wurde, aber auch, daß der Bruchteil, der nach 5 Sek. noch übergeht, schon verschwindend gering ist. Nun muß natürlich eine Eichung die Meßverhältnisse möglichst getreu kopieren; jede Temperatur-

1) Nach einem rasch durchlaufenen Zyklus betrug der Gang 13 Skalenteile in der Minute.



erhöhung entspricht ja einer bestimmten elektromotorischen Kraft des geeichten Thermoelements; wir haben also nur eine Eichspannung von bekannter Größe zeitlich in ähnlichem Maße im Galvanometerkreis entstehen zu lassen, wie die Wärmezufuhr an die Lötstellen vom Stahlklotz aus erfolgt. Man kann das durch folgende Schaltung verwirklichen:

In den Galvanometerkreis kommt ein Normalwiderstand von  $\frac{1}{10}$  Ohm, an den über einen Ausschalter und zwei Stufenkreise (vgl. Eichkreise Fig. 6) ein geeichter Akkumulator gelegt wird. Würden wir jetzt den Strom schließen, so würde er sofort mit voller Stärke wirken und der Ausschlag zu groß ausfallen; daher muß zunächst ein Abschwächungswiderstand vorliegen, der nach 2—3 Sek. allmählich ausgeschaltet wird. Dadurch hat man sich sicherlich den tatsächlichen Verhältnissen genau genug angepaßt, da ein plötzliches Einschalten des Stromes überhaupt nur 5 Proz. mehr Ausschlag ergab.

Jede Messung wurde ebenso wie die Aufnahme der Hysteresiskurven mehrmals ausgeführt, d. h. die Meßkurven des öfteren durchlaufen. Qualitativ zeigte sich, daß die Wärmeentwicklung in den Spitzen der Hysteresiskurve nur klein, aber an den steilen Stellen recht beträchtlich ist; hier ergab sich noch, daß trotz der starken Änderung von  $B$  die Energie nicht erheblich schwankte. Bezüglich der Neukurve hat sich die Vermutung annähernd bestätigt gefunden, daß sie die halbe Wärmeentwicklung eines halben Magnetisierungszyklus ergibt. Über die Messungsergebnisse vgl. am Schluß Abschnitt 6.

#### 4. Das Warburgsche Gesetz

Zunächst wurden die Messungen so ausgewertet, daß die Wärme  $Q$  für einen geschlossenen Zyklus summiert und mit der in der  $HM$ -Ebene umlaufenen Fläche verglichen wurde. Nach dem Gesetz, das von Hrn. E. Warburg<sup>1)</sup> gefunden und nach ihm benannt wurde, soll gelten:

$$Q = \oint H dM.$$

Denn es ist die Hysteresiswärme die einzige auftretende Energieform (Diskussion der Wirbelstromwärme vgl. unten) und muß also der aufgewendeten Magnetisierungsarbeit gleich sein.

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 13. S. 464. 1881.

Die bei irgendeiner Feldänderung hervorgerufene Wärmemenge kann positiv und negativ sein; so habe ich auch in der Tat an gewissen Stellen der Hysteresisschleifen eine Wärmeabsorption beobachtet und gemessen. An dieser Stelle sei daher eine kritische Bemerkung über eine Arbeit der Herren Jaeger und Meissner<sup>1)</sup> gestattet, welche unter den Voraussetzungen, daß erstens die entwickelte Wärmemenge  $Q$  stets positiv ist, und daß zweitens  $dU$  für positives  $B$  und gleichzeitig wachsendes

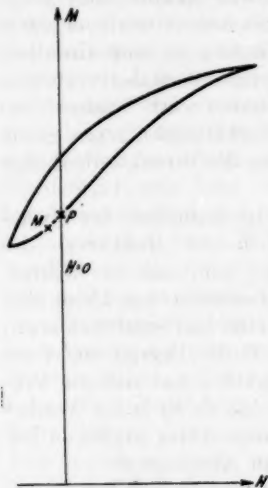


Fig. 6a

Der unsymmetrische Zyklus  $a'$

$H$  und  $B$  größer Null ist, den aufsteigenden Teil eines unsymmetrischen Zyklus (Kurve  $a'$ , Fig. 1 und Fig. 6a Punkt P) für  $H = \text{Null}$  betrachten, und hier ( $H dB = 0$ ) aus der Beziehung:

$$0 = dU + Q$$

einen Widerspruch ableiten, da die rechte Seite größer Null wäre und sich daher diese Gleichung nicht befriedigen ließe. Sie schließen daraus, daß die zugrunde liegenden Sätze, also das Induktionsgesetz oder der Poyntingsche Strahlungssatz nicht allgemein anwendbar wären. Demgegenüber ist hervorzuheben, daß erstens negative Wärme möglich ist, womit die erste Voraussetzung hinfällig ist, und daß ferner zweitens auf der unsymmetrischen Kurve in der

Tat dicht bei  $H = 0$  ein Minimum  $M$  der Energie liegt, so daß für  $H = 0$   $dU$  nur sehr klein ist und sich daher die Gleichung schon durch sehr kleine negative Werte von  $Q$  befriedigen ließe. Daher war es leider nicht möglich, hier durch das Experiment die negative Wärme festzustellen; die Messungsergebnisse des Zyklus  $a'$  (Abschnitt 6) zeigen, wie klein hier die überhaupt eintretenden Effekte sind.

Die bei einer Induktionsänderung entstehende Hysteriswärme wird gefälscht durch die von Induktionsströmen im

1) W. Jaeger und W. Meissner, Ztschr. f. Phys. 36. S. 2. 1926.

Eisenkörper selbst entwickelte Joulesche Wärme. Diese Wirbelströme sind nun sehr abhängig von der zeitlichen Dauer der Feldänderungen. Bei den hier beschriebenen Messungen wurde die Änderung des Magnetisierungsstromes durch entsprechendes Verstellen der Kontakte auf den Ruhstratschiebewiderständen bewirkt. Die hierzu nötige Zeit betrug etwa eine halbe Sekunde. Da nun der Radius des Stabes  $R = 0,75 \text{ cm}$  und die Leitfähigkeit im absoluten Maße für Stahl  $k = 2 \cdot 10^{-5}$  (nach Hrn. Kohlrausch) betragen, und die mittlere Änderung der Induktion:

$$\Delta B = \Delta H + 4\pi \Delta M \sim 4\pi \Delta M \sim 4\pi \cdot 250$$

für einen Meßschritt ist, konnte die Größe der pro Volumeneinheit hierbei entwickelten Wärmemenge abgeschätzt werden.

Die zweite Maxwellsche Gleichung lautet in der Integralform:

$$\oint \mathfrak{E}_s ds = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} \cdot \mathfrak{f}.$$

Hieraus berechnet sich die elektromotorische Kraft der Wirbelströme für einen Stromfaden vom Radius  $r$  innerhalb des Stahlzylinders:

$$- \mathfrak{E} \cdot 2\pi r = \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} \cdot r^2 \pi, \quad \mathfrak{E} = - \frac{r}{2} \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}.$$

Ich bilde  $\iint \lambda \mathfrak{E}^2 dt d\tau$  und integriere über den Stahlkörper, womit sich die in der Raumeinheit entwickelte Gesamtwärme ergibt ( $V = \text{Volumen}$ ):

$$\frac{Q}{V} = \frac{\lambda R^2}{8} \int \left( \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} \right)^2 dt.$$

Setze ich lineares Anwachsen der Induktion voraus, so ist  $\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} = \frac{\Delta \mathfrak{B}}{\Delta t}$  für eine Änderung  $\Delta \mathfrak{B}$  in der Zeit  $\Delta t$ ;  $\Delta t$  zähle ich von der Zeit 0 an und kann dafür also  $t$  (Dauer des Anwachsens) setzen. Da ich über denselben Zeitraum integriere, erhalte ich:

$$\frac{Q}{V} = \frac{\lambda R^2}{8} \cdot \frac{(\Delta \mathfrak{B})^2}{t}.$$

Jetzt können die oben gemachten Angaben hier eingesetzt werden. Wir finden dann einen Effekt von 28 Erg. für eine

mittlere Induktionsänderung; da bei den Messungen der mittlere Ausschlag:

$$30 \text{ Skalenteile} = 1 \cdot 10^4 \text{ Erg.}$$

war, ist dieser Effekt tatsächlich vollkommen zu vernachlässigen. Und nun zu den Messungsergebnissen bezüglich geschlossener Zyklen.

In einer Arbeit von Hrn. Weihe<sup>1)</sup> sind die bisherigen Versuche, das Warburgsche Gesetz zu bestätigen und die ihre Resultate durch das Durchlaufen vieler Hunderter von Magnetisierungszyklen erhielten, zusammengestellt. Danach fanden Warburg und Hönig<sup>2)</sup> 68 Proz. und Tanakadate<sup>3)</sup> sowie Weihe 80 Proz. der aufgewendeten Magnetisierungsarbeit als Wärme im Eisen.

Nach den in vorliegender Arbeit mitgeteilten Ergebnissen (vgl. Abschnitt 6) beträgt der Mittelwert der Wärmesumme für den Koerzitstahl 98,1 Proz. der Fläche und für den Wolframstahl 95,5 Proz.

Es wurde auch ein ganzer unzerlegter Zyklus (nicht schrittweise) gemessen. Hierzu mußte das Galvanometer auf 4 Sek. Periode eingestellt werden, also ganz unempfindlich, und eine entsprechend große Eichspannung eingeführt werden. Diese war:

$$e = 2015 \cdot 10^{-9} \text{ Volt}$$

und ergab folgende statische Ausschläge:

$$(206-398) = 192$$

$$(207-401) = 194$$

$$(203-396) = 193 \quad \text{Mittel } 193 \text{ Skalenteile.}$$

Hier war es wegen des einzigen Schrittes möglich, ohne zu große Verluste statisch zu messen. Der volle Magnetisierungszyklus (Kurve A) gab einen Effekt von (Gang anfänglich Null)

$$(204-399) = 195$$

$$(203-393) = 190 \quad \text{Mittel } 193 \text{ Skalenteile.}$$

Es wurde schon früher erwähnt, daß unmittelbar nach Durchlaufen eines vollen Zyklus ein Gang vorhanden ist von

1) F. A. Weihe, Ann. d. Phys. **61**. S. 578. 1897.

2) E. Warburg u. W. Hönig, Wied. Ann. **20**. S. 814. 1883.

3) W. Tanakadate, Phil. Mag. **28**. S. 207. 1889.

13 Skalenteilen pro Minute; da nun hier der Ausschlag von 193 Skalenteilen erst nach 22 Sek. (als das schwach gedämpfte Instrument zur Ruhe kam) abgelesen werden konnte, kommen als Korrektur 5 Skalenteile hinzu, so daß als Effekt 198 zu rechnen sind; mithin lieferte die Thermosäule eine um  $2\frac{1}{2}$  Proz. größere elektromotorische Kraft, als die Eichspannung angibt, also  $2065 \cdot 10^{-9}$  Volt. Diese Spannung entspricht aber einer Temperaturzunahme von  $1,26 \cdot 10^{-2}$  Grad; multipliziere ich diese Zahl mit  $36,8 \cdot 10^{-6}$  (in Erg gerechneter Wasserwert der Volumeneinheit), so kommt als Wärmesumme  $4630 \cdot 10^2$  Erg an Stelle der magnetometrisch gemessenen Fläche von  $4600 \cdot 10^2$  Erg, also 0,65 Proz. zuviel heraus.

So hat sich also diese Meßanordnung in der Bestätigung des Warburgschen Gesetzes vorzüglich bewährt.

### 5. Die magnetische Energie

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Messung der magnetischen Energie. Wir hatten schon gesehen, wie wir sie als Differenz aus einer magnetometrisch gemessenen Fläche in der  $HB$ -Ebene und einer Wärmemenge berechnen können. Den Ansatz dazu gewinnen wir aus den Maxwellschen Gleichungen, indem wir das Energieintegral bilden. Da elektrische Kräfte ausgeschlossen werden, genügt die folgende Betrachtung:

Ein Eisenring vom Querschnitte  $Q$  und der Länge  $L$  sei teilweise oder vollständig mit Draht bewickelt. Durch die  $N$  Windungen schicken wir den Strom  $i$  einer Elektrizitätsquelle von der Spannung  $E$ ; nach der zweiten Maxwellschen Gleichung ist dann:

$$E - i w = q \cdot N \cdot \frac{dB}{dt}$$

Diese Gleichung wird mit  $i$  multipliziert und auf der rechten Seite  $i = \frac{1}{4\pi} \frac{Hl}{N}$  eingesetzt:

$$Ei - i^2 w = \frac{Hql}{4\pi} \frac{dB}{dt},$$

d. h.

$$\int Ei dt - \int i^2 w dt = \frac{1}{4\pi} V \int H dB$$

( $q \cdot l = V$  ist das Volumen des Eisens).

Der Überschuß der aus den Elementen entnommenen Energie über die Joulesche Wärme drückt sich durch die rechte Seite der Formel aus. Diese muß also die Vermehrung der magnetischen Energie<sup>1)</sup>  $dU$  + der Hysteresiswärme  $Q$  bedeuten entsprechend der Formel:

$$\frac{1}{4\pi} \int H dB = \Delta U + Q:$$

Oder:

$$\Delta U = \frac{1}{4\pi} \int H dB - Q.$$

Wegen

$$B = H + 4\pi M, \quad dB = dH + 4\pi dM$$

ist dies gleich folgendem Ausdruck:

$$\Delta U = \int H dM + \frac{H^2}{8\pi} - Q.$$

Dies ist aber die Formel, die ich in der Einleitung meinen Ausführungen voranstellte.

Hat man so die magnetische Energie gemessen, so wird es zweckmäßig sein, eine anschauliche Vorstellung über die Verteilung der Werte zu gewinnen. Die Energie ist eine eindeutige Funktion des augenblicklichen Magnetisierungszustandes, d. h. sie hat immer denselben Wert, wenn  $H$  und  $M$  denselben Wert haben. Daher genügt es für gewisse festliegende Kurven, wie Hysteresiszweige, die Energie als Funktion der Magnetisierung darzustellen, da auf diesen Kurven die Zuordnung von  $H$  zu  $M$  festliegt.

Als naheliegend ergibt sich zur Veranschaulichung der Energie unmittelbar die plastische Nachbildung der Energiefläche, die über der  $H M$ -Ebene zu konstruieren ist. Es wurde zunächst nach den gemessenen Punkten mittels Stangen und Drähten ein Modell zusammengelötet; dies konnte für Meßzwecke brauchbare Dienste leisten, da die Energie (oder die Höhe über der  $H M$ -Ebene) für jeden beliebigen Punkt leicht entnommen werden konnte. Nach diesem Vorbilde wurde eine Gipsfläche modelliert und photographiert (Fig. 7, Taf. II). Zur Unter-

1) In die magnetische Energie ist die elastische Energie (Magnetostriktion) eingerechnet.

stützung der Übersichtlichkeit sieht man auf der Fläche die Meßkurven und einige Kurven  $M = \text{const.}$  (von 200 zu 200)

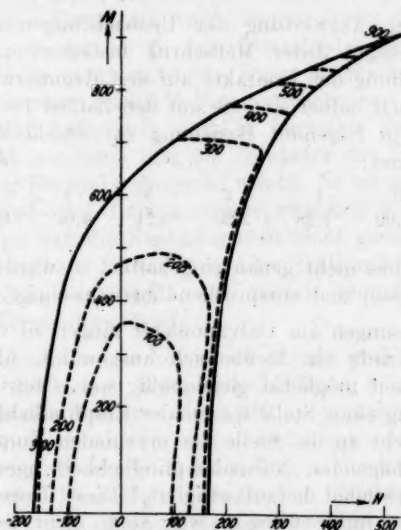


Fig. 8. Kurven  $U = \text{const}$  (Koerzit)  
(Höhenlinien)

eingezeichnet. Aus dem Drahtmodell konnten auch leicht die Kurven  $U = \text{const}$  entnommen werden. Diese sind in Fig. 8 für Koerzit dargestellt.

#### 6. Meßresultate

In diesem Abschnitt werden zuerst die Wärmemessungen mit den jedesmal dazugehörigen Eichungen angegeben, hierauf folgen dann 4 Tabellen mit der Energieberechnung für die Meßkurven. Für den letztgenannten Zweck wird die Gültigkeit des Warburgschen Gesetzes vorausgesetzt, indem sämtliche beobachtete Teilwärmen eines geschlossenen Zyklus mit einem von 1 wenig verschiedenen, solchen Faktor multipliziert werden, daß nach der Multiplikation die Summe sämtlicher Terme gerade den magnetometrisch bestimmten Flächenwert gibt. Dies hat auch den Vorteil, daß die Energieberechnung für die wirkliche plastische Darstellung auf eine gleichmäßige Grund-



lage gebracht wird. Für die Wärmeangaben der letzten Energietabellen sind alle Meßreihen unter Mittelbildung herangezogen worden.

Über die Auswertung der Beobachtungen sei zunächst folgendes gesagt: Jeder Meßschritt bedeutet eine ganz bestimmte Stellung der Kontakte auf den Regulierwiderständen; der Einfachheit halber sind sie mit den Zahlen 1—6 bezeichnet und stehen in folgender Beziehung zur Stärke des Magnetisierungsstromes:

Schritt	0	1	2	3	4	5	6
Ampere	0,00	1,28	2,20	3,21	4,60	6,60	10,0

Wurde dies nicht genau eingehalten, so wurde die Stromstärke abgelesen und entsprechend berücksichtigt.

Die Messungen am Galvanometer gingen so vor sich: auf der Skala wurde ein Meßbereich ausgewählt, über den die Empfindlichkeit möglichst gleichmäßig war. Meistens war das die Umgebung einer Stelle maximaler Empfindlichkeit; fiel der Ausschlag nicht an die Stelle der maximalen Empfindlichkeit, die ich im folgenden Normalempfindlichkeit nennen will, so wurde entsprechend heraufkorrigiert. Diese Korrektion blieb meistens weit unter 6 Proz., war auch nicht schwierig anzubringen, weil die Empfindlichkeit über den ganzen Bereich genau bekannt war und während einer Messung diese Verteilung und Größe beibehielt. Die Empfindlichkeit wurde ermittelt in Skalenteilen durch Anlegen der Eichspannung, wie es in einem früheren Abschnitt beschrieben ist. Diese Eichspannung wurde so gewählt, daß sie einen der Mehrzahl der Schritte gleichen Ausschlag hervorrief. Hieraus erhält man den Meßwert eines Skalenteiles (den Skalenwert) als den Quotienten aus Eichspannung und Normalempfindlichkeit, zunächst in Volt, der aber vermöge der bekannten Spannungskurve der Thermosäule einer bestimmten Temperaturerhöhung entspricht und durch deren Multiplikation mit dem in Erg gemessenen Wasserwert der Volumeneinheit den Skalenwert in Erg zu berechnen gestattet. Dieser Wasserwert der Volumeneinheit des Stahlkörpers wurde gefunden als Produkt aus spezifischem Gewicht und spezifischer Wärme, die einzeln gemessen wurden.

Als zweite Korrektion ist die Gangkorrektion zu nennen. Zu Beginn jeder Messung war die Nullpunktsverlagerung ver-



schwindend klein; infolge der früher beschriebenen Wärmeanhäufung trat allmählich ein Gang auf, der einmal während, mindestens aber sofort nach der Messung ermittelt wurde. Zur Anbringung der Korrektur wurde angenommen, daß der Gang proportional mit der bis zu dem betrachteten Zeitpunkt entwickelten Wärmemenge entsteht. Diese Korrektur, die gegen Ende der Messungen leicht 10 Proz. erreichte, war nur dadurch sehr klein, daß ballistisch, d. h. in kürzester Zeit, der erste Umkehrpunkt abgelesen und die Zeitdauer des Hinauslaufens genau mit der Stoppuhr gemessen wurde. Es sei noch erwähnt, daß die Periode des Galvanometers zwischen 9 und 12 Sek. wechselte, und daß die Skalenangaben nicht gleichmäßig sind, weil von Meßreihe 3 Kurve B an eine Skale mit gewöhnlicher Millimeterteilung an Stelle der zuerst benutzten Doppelmillimeter Verwendung fand.

Die Neukurve wurde aus verschiedenen praktischen Gründen nur für die kleinen Hysteresisschleifen *a*, *b* aufgenommen, auch weil sie sich von etwa  $M = 600$  an praktisch bereits unbegrenzt der maximalen Schleife anschmiegt. Angenähert ist die Vermutung experimentell als richtig nachgewiesen, daß die Neukurve beim Durchlaufen den halben Effekt der Wärmewirkung ergibt, die man auf dem halben Hysteresisast erhält. Beim Koerzistab war die Abweichung hiervon + 1 Proz., beim Wolframstahl — 8 Proz.

Die magnetometrisch gemessenen Hysteresisflächen, auf die sich die Angaben über das Warburgsche Gesetz beziehen, betragen für eine halbe Schleife:

Kurve A	2300 · 10 <sup>2</sup> Erg
„ a	1085 · 10 <sup>2</sup> „
„ B	1028 · 10 <sup>2</sup> „
„ b	478 · 10 <sup>2</sup> „

Die Messungen treten stets zu zweien auf, weil jedesmal beide Hälften der Schleifen sowie die Neukurve in beiden Richtungen gemessen wurden, um Unsymmetrien durch das folgende Mittelnehmen unschädlich zu machen.

Jede Zeile in den Tabellen bedeutet einen halben Meßzyklus; der Ausschlag ist in Skalenteilen für denjenigen Schritt angegeben, der als Kopf über der betreffenden Kolonne steht.

## Die Wärmemessungen

## I. Koerzitstahl

## Konstanten.

Spezifische Wärme $c$ :	0,114
Dichte $d$ :	7,74
$dc$ :	0,882
Ergwert:	$36,8 \cdot 10^6$

## Kurve A

(Eine vollständigere Auswertung wird beim Wolframstahl mitgeteilt).

## Schritte in Skalenteilen.

1	2	3	4	5	6	4	0	
25	52	42	63	46	24	—	—	} Meßreihe 1
23	45	35	62	48	29	—	—	
20	49	38	61	47	20	—	—	} " 2
19	42	34	61	48	24	—	—	
22	44	37	62	42	23	—	—	} " 3
21	45	31	57	47	28	—	—	
23	48	34	62	45	24	—	—	} " 4
21	44	32	62	44	25	—	—	
23	49	34	67	47	24	—	—	} " 5
21	46	33	63	47	26	—	—	
20	43	31	59	40	28	—	—	} " 6
23	41	35	65	49	31	—	—	
nachträglich gemessen						(-12)	(10)	
21,8	45,8	34,7	62,0	45,7	25,5	-12	10	Mittel

1 Skalenteil = 986 Erg.

Wärmesumme =  $2301 \cdot 10^3$  Erg.

Diese ergibt, auf Flächengleichheit korrigiert:

214	451	341	610	450	252	-118	99	$10^3$ Erg
-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	----	------------

Ergebnis bezüglich des Warburgschen Gesetzes:

Hier war die Wärmesumme gleich der Fläche.

## Kurve a'

	1	3	4	5	6	3	0
Mittel:	1	3	3	6	7	-9	+ 8
1 Skalenteil = 1488 Erg.							
$10^3$ Erg.	15	45	45	89	104	-134	119

## Kurve a

## Meßreihe 1—3 mit Neukurve.

1	2	3	4	3	1	0
0	3	14	41	—	—	—
13	22	37	40	0	0	4
13	23	37	39	0	0	3
0	5	14	41	—	—	—
12	21	35	41	0	0	2
15	22	37	39	0	0	3
0	2	13	40	—	—	—
11	24	36	40	0	0	3
14	24	37	41	0	0	3
13	21	37	37	0	0	3

## Mittel-Neukurve

0	3	14	41	—	—	—
---	---	----	----	---	---	---

## Mittel Kurve a

13,0	22,4	36,6	39,6	0	0	3,0
------	------	------	------	---	---	-----

1 Skalenteil = 928 Erg.

Wärmesumme =  $1065 \cdot 10^2$  Erg.Auf Fläche korrigiert:  $10^2$  Erg.

123	214	350	378	0	0	29
-----	-----	-----	-----	---	---	----

Abweichung von der Fläche:  $= -1,0\%$ 

## II. Wolframstahl

## Konstanten.

Spezifische Wärme $c$ :	0,111
Dichte $d$ :	8,02
$dc$ :	0,890
Ergwert:	$37,2 \cdot 10^4$ .

## Kurve B

Hier sei eine vollständige Auswertung angegeben, die von den beobachteten Werten über Empfindlichkeits- und Gangkorrektur zum Mittelwert führt. Die erste Reihe gibt die abgelesenen Skalenteile, die zweite, die auf Normalempfindlichkeit und die dritte die auf Gang Null korrigierten Ausschläge.

## Meßreihe 1.

1	2	3	4	5	6	5	3	1	0
19,5	21	27	34	12	10	—21	—6	8	10
19,5	23	27	34	12	10	—21	—6,5	9	10
21	24	29	36	15	13	—18	—4	13	14

## Meßreihe 1 (Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6	5	3	1	0
27	29	30	31	18	19	-17	0	15	19
29	29	31	34	18	19	-17	0	15	20
28	28	30	33	17	18	-18	0	15	20

Mittel aus der jeweils letzten Reihe

24,5	26	29,5	34,5	16	15,5	-18	-2	14	17
------	----	------	------	----	------	-----	----	----	----

1 Skalenteil = 584 Erg.

Wärmesumme =  $916 \cdot 10^2$  Erg.Korrigiert auf Fläche:  $10^2$  Erg.

160	170	193	226	105	102	-118	-13	92	111
-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	-----	----	-----

Die Wärme ist um  $10,8\%$  kleiner als die Fläche.

## Meßreihe 2.

	1	2	3	4	5	6	5	3	1	0
	45	16	18	16	9	10	-7	0	10	12
	17	19	20	18	11	12	-8,5	0	7,5	9,5
Mittel:	16,0	17,5	19,0	17,0	10,0	11,0	-7,7	0	8,8	11

1 Skalenteil = 981 Erg.

Wärmesumme =  $1026 \cdot 10^2$  Erg.

Auf Fläche korrigiert:

$10^2$ Erg.	157	172	186	167	98	108	-76	0	86	108
-------------	-----	-----	-----	-----	----	-----	-----	---	----	-----

Wärmesumme der Fläche gleich.

## Meßreihe 3.

	1	2	3	4	5	6	5	3	1	0
	45	48	51	52	16	26	-25	-3	16	21
	42	45	51	49	14	26	-24	-2	19	25
Mittel:	43,5	47,5	51	50,5	15	26	-24,5	-2,5	17,5	23

1 Skalenteil = 374 Erg.

Wärmesumme =  $923 \cdot 10^2$  Erg.

Auf Fläche korrigiert:

$10^2$ Erg.	181	198	212	210	62	108	-102	-10	72	96
-------------	-----	-----	-----	-----	----	-----	------	-----	----	----

Es fehlen an der Fläche  $10,2\%$ .

Für die Wärme in der Energietabelle der Kurve B ist als endgültiges Mittel aus den drei auf Fläche korrigierten Meßreihen zu entnehmen:

$10^2$ Erg Hauptmittel	166	180	198	201	88	106	-99	-8	83	105
---------------------------	-----	-----	-----	-----	----	-----	-----	----	----	-----

## Kurve B. Mit Neukurve

	1	2	3	1	0
Neukurve	6	15	39	—	—
	6	16	45	—	—
Mittel:	6	15,5	42	—	—
	auf Fläche korrigiert (1 Sk. = 468 E.):				
$10^2$ Erg.:	16	40	198	—	—

Meßreihe 1.

	1	2	3	1	0
	24	24	27	3	16
	26	26	29	4	17
	26	25	25	6	19
	33	34	31	6	14
	26	26	30	8	16
	27	26	27	4	11
Mittel:	27,0	27,0	28,2	5,2	15,5

1 Skalenteil = 468 Erg.

Wärmesumme =  $482 \cdot 10^3$  Erg.

Auf Fläche korrigiert:

$10^3$ Erg.:	126	126	131	24	72
--------------	-----	-----	-----	----	----

1% Überschuß der Wärme über die Fläche.

Meßreihe 2.

	1	2	3	1	0
	29	29	35	10	20
	30	29	37	5	15
	31	31	34	9	19
	32	33	36	8	19
Mittel:	30,5	30,5	35,5	8	18

1 Skalenteil = 364 Erg.

Wärmesumme =  $446 \cdot 10^3$  Erg.

Auf Fläche korrigiert:

$10^3$ Erg.:	119	119	139	31	71
--------------	-----	-----	-----	----	----

Es fehlen an der Fläche  $6,6\%$ .

Meßreihe 3.

	1	2	3	1	0
	30	31	31	7	20
	33	32	34	3	14
	32	33	32	10	15
	32	30	31	5	13
Mittel:	31,8	31,5	32,0	6	15,5

1 Skalenteil = 412,5 Erg.

Wärmesumme =  $482 \cdot 10^3$  Erg.

Auf Fläche korrigiert:

$10^3$ Erg.:	131	129	131	24	63
--------------	-----	-----	-----	----	----

Wärmesumme um 1% größer als die Fläche.

Für die Energieberechnung der Kurve b ist das Hauptmittel:

$10^3$ Erg.:	125	125	134	26	69
--------------	-----	-----	-----	----	----

### Die Energieberechnung

Es wird vom Punkt maximaler Magnetisierung aus gerechnet; man berechnet nur eine Seite der Hysteresisschleife,

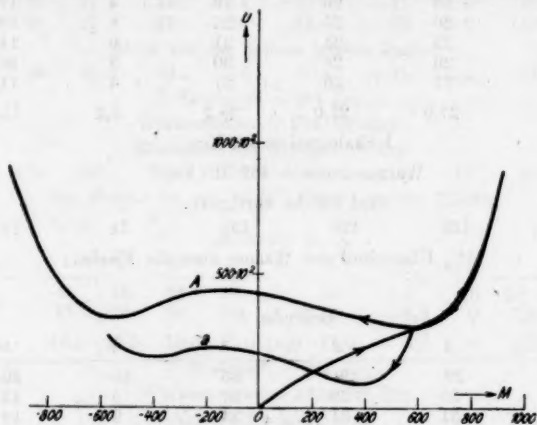


Fig. 9. Energie des Koerzits

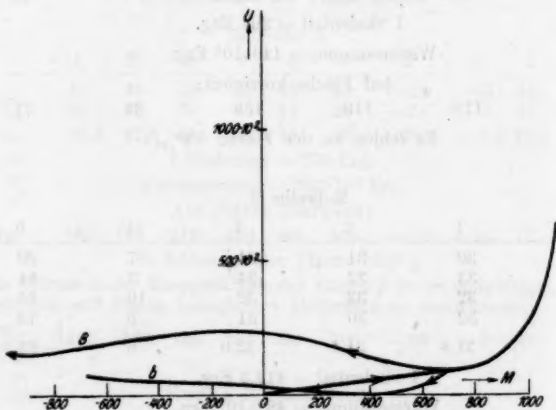


Fig. 10. Energie des Wolframstahls

da die andere natürlich genau so aussieht. Die Werte in der Spitze sind von vornherein bekannt, wenn ich nur die Kenntnis der Fläche bis dorthin voraussetze. Denn die Wärmesumme

vom 0-Punkt aus ist ja ein Viertel der aus dem Zyklus bekannten Wärme, und in beiden Spitzen hat die Energie gleiche Werte. Übrigens ist die Energie auf der Neukurve auch direkt berechnet worden (obgleich sie zur Konstruktion der Energiefläche nicht benutzt wird) und liefert nahe Übereinstimmung mit den aus der Energiefläche entnommenen Werten. Es wird  $U$  als Funktion von  $M$  längs einer jeden durchlaufenen Kurve berechnet (vgl. Figg. 9 und 10).

# I. Koerxiststahl

## Kurve A

M	H <sub>0</sub>	Strom	Schritt	Erg	Wärme-Summe	Fläche	U
+917	779	+10,1	6	—	1150 · 10 <sup>2</sup>	2038 · 10 <sup>2</sup>	888 · 10 <sup>2</sup>
750	+361	4,64	4	—118 · 10 <sup>2</sup>	1032	1406	374
420	0	0	0	99	1124	1455	331
+221	—100	1,29	1	214	1338	1714	376
—88	192	2,47	2	451	1789	2224	435
278	252	3,23	3	341	2130	2551	421
550	361	4,64	4	610	2740	3072	332
768	527	6,77	5	450	3190	3660	470
917	779	10,0	6	252	3442	4343	901

## Kurve a

M	H <sub>0</sub>	Strom	Schritt	Erg	Wärme-Summe	Fläche	U
+571	369	4,74	4	—	543 · 10 <sup>2</sup>	819 · 10 <sup>2</sup>	276 · 10 <sup>2</sup>
506	252	3,23	3	0 · 10 <sup>2</sup>	543	701	158
378	101	+1,30	1	0	543	631	88
263	0	0	0	29	572	677	105
+82	—101	—1,30	1	123	695	864	169
—114	176	2,26	2	214	909	1129	220
328	252	3,23	3	350	1259	1458	199
571	369	4,74	4	378	1637	1911	274

# II. Wolframstahl

## Kurve B

M	H <sub>0</sub>	Strom	Schritt	Erg	Wärme-Summe	Fläche	U
+1145	779	10,0	6	—	514 · 10 <sup>2</sup>	1155 · 10 <sup>2</sup>	641 · 10 <sup>2</sup>
1046	515	6,61	5	—99	415	769	354
838	250	3,21	3	—8	407	527	120
545	+100	—1,28	1	83	490	592	102
+221	0	0	0	105	595	776	181
—141	—100	—1,28	1	166	761	1000	239
410	171	2,20	2	180	941	1151	210
674	250	3,21	3	198	1139	1328	189
889	357	4,58	4	201	1340	1491	151
1030	515	6,61	5	88	1428	1725	297
1145	797	10,0	6	106	1534	2180	646

Kurve b							
M	H <sub>0</sub>	Strom	Schritt	Erg	Wärme- summe	Fläche	U
+678	250	3,21	3	—	239·10 <sup>2</sup>	313·10 <sup>2</sup>	74·10 <sup>2</sup>
427	+100	+1,28	1	26	265	262	—3
+153	0	0	0	69	334	346	12
—183	—100	—1,28	1	125	459	499	40
436	171	2,20	2	125	584	640	56
678	250	3,21	3	134	718	792	74

Königsberg i. Pr., II. Physikal. Institut, 10. März 1927.

(Eingegangen 14. März 1927)



### 3. *Bandenarten und Absorptionskantenserten der Erdalkaliphosphore; von Ferdinand Schmidt*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

#### A. Allgemeiner Überblick über das Untersuchungsgebiet

##### 1. Die Dauererregungsverteilungen der Phosphore

Die Erregung der Phosphore zu dauerndem Nachleuchten erfolgt durch mehrere etwa  $50\mu$  breite und durch Zwischenräume voneinander getrennte Spektralgebiete, den *d*-Stellen, die größtenteils im Ultraviolett gelegen sind. Jede Phosphoreszenzbande, selbst ein und desselben Metalles im gleichen Grundmaterial, hat ihre besondere spektrale Verteilung der *d*-Stellen, ihre besondere *Dauererregungsverteilung*.<sup>1)</sup> Auf der langwelligen Seite einer jeden einzelnen *d*-Stelle läßt sich stets ein schmales Wellenlängengebiet feststellen, das die Bande des Phosphors am stärksten erregt. Auf diesen Schwerpunkt der Erregung bezieht sich jeweils im folgenden die Wellenlängenangabe  $\lambda$  einer *d*-Stelle. In der lichtelektrischen Auffassung der Phosphoreszenzerscheinungen<sup>2)</sup> geben die *d*-Stellen diejenigen Lichtwellen an, durch welche die leuchtfähigen Metallatome oder -moleküle in den Zentren einer Phosphoreszenzbande selektiv von der lichtelektrischen Wirkung ergriffen werden und Elektronen ausgeben. Bei der späteren Rückkehr dieser Elektronen zu ihren Mutteratomen oder -molekülen erfolgt die Aussendung der betreffenden Phosphoreszenzbande.

Die Dauererregungsverteilung einer Bande eines Metalls zeigt Verschiebungen im Spektrum je nach der Zusammensetzung des Phosphors<sup>3)</sup>, der Höhe der Beobachtungstempe-

1) P. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 463ff. 1904 und P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 642. 1910. Vgl. besonders die zu beiden Untersuchungen gegebenen Abbildungen der Dauererregungsverteilungen.

2) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 671; P. Lenard und Sem Saeland, Ann. d. Phys. 28. S. 476. 1909 und P. Lenard, a. a. O., S. 642.

3) P. Lenard, a. a. O., S. 654ff.

ratur<sup>1)</sup> und der Intensität und Dauer der erregenden Beleuchtung.<sup>2)</sup> Für die beiden ersten Arten von Verschiebungen hat sich ein vollkommenes Parallelgehen mit der Dielektrizitätskonstante des Phosphors feststellen lassen. Nach der von Hrn. Lenard<sup>3)</sup> zuerst aufgestellten Auffassung des leuchtfähigen Metallatoms oder -moleküls in den Zentren als einen elektrischen Oszillator, der in ein Dielektrikum eingebettet ist, wird der Zusammenhang der spektralen Lage der *d*-Stellen einer Bande mit der Dielektrizitätskonstante des Phosphors voll verständlich. Es folgt aus ihr, daß die beobachtete Wellenlänge  $\lambda$  des Schwerpunkts der Erregung einer *d*-Stelle dividiert durch die Wurzel aus der Dielektrizitätskonstante des Phosphors (die absolute Wellenlänge  $\lambda_0$ ) für analoge Banden des gleichen Metalls in verschiedenem Grundmaterial konstant sein muß. In der Tat ist die Übereinstimmung der absoluten Wellenlängen vollkommen, d. h. sie geht so weit, als die Genauigkeit der Beobachtungen reicht, beim Wechsel des elektropositiven Bestandteils (Ca, Sr, Ba, Zn) im Grundmaterial.<sup>4)</sup> Nur angenähert ist die Übereinstimmung der absoluten Wellenlängen, soweit bisher ermittelt, beim Wechsel des Gattungsatoms (O, S, Se) im Grundmaterial.<sup>5)</sup> Weiter zeigt sich die absolute Wellenlänge der *d*-Stellen unabhängig von der Temperatur<sup>6)</sup> und unabhängig von der Herstellungsweise<sup>7)</sup> des Phosphors.

Auch die Banden verschiedener Metalle lassen sich in Gruppen anordnen, die die gleiche absolute Dauererregungsverteilung besitzen. Schon 1904 hatten die Herren Lenard und Klatt<sup>8)</sup> die Banden der verschiedenen, in den Erdalkalisulfiden und im ZnS enthaltenen Metalle nach ihren Temperatureigenschaften auf Analogien untersucht und dabei mehrere Gruppen von Metallen gefunden, die *analoge Banden* geben.

1) P. Lenard, a. a. O. S. 667. 1910.

2) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 468 und P. Lenard, Heidelberger Akad. d. Wiss. A. S. S. 29. 1918.

3) P. Lenard, a. a. O., S. 658. 1910.

4) P. Lenard, a. a. O., S. 659ff. 1910.

5) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 64. S. 725. Tab. 5. 1921.

6) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 44. S. 336. 1914.

7) F. Schmidt, a. a. O., S. 727. 1921.

8) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 633. Kapitel E. 1904.

Entsprechende Analogien wurden später 1910 von Hrn. Leonard<sup>1)</sup> in bezug auf die Erregungsverteilungen der Banden gefunden. Letztere Analogien wurden durch die Ermittlung der absoluten Wellenlängen  $\lambda_0$  der *d*-Stellen quantitativ, also weit besser faßbar als die der Temperatureigenschaften. Übrigens widersprachen die Analogien einander nicht, und sie stimmten auch mit den chemischen Analogien der betreffenden Metalle überein. So wurden besonders Cu und Zn, Pb und Ag durch Übereinstimmung der absoluten Wellenlängen ihrer *d*-Stellen analog gefunden. Durch verfeinerte Messung der Dielektrizitätskonstante und besonders durch ihre Messung an denselben Phosphorproben, die auch zur Wellenlängenermittlung der *d*-Stellen gedient hatten, wurden die Analogien der verschiedenen Metalle, bezüglich ihrer Banden, noch weit besser erhalten.<sup>2)</sup> Die gruppenweisen Übereinstimmungen der  $\lambda_0$  wurden dabei so gut als die Meßgenauigkeit nur irgend erwarten läßt. Die Tab. 1<sup>3)</sup> gibt das hierzu bis jetzt vor-

Tabelle 1

Absolute Wellenlängen  $\lambda_0$  der Sulfidphosphore nach dem Stande der Beobachtung vom Jahre 1924.<sup>3)</sup>

Banden- art	Banden, die die gleichen absoluten <i>d</i> -Stellen besitzen	Wellenlängen in $\mu\mu$			
		50	100	150	200
I.	Bi $\alpha$	77	113	147	
II.	Cu $\alpha$ , Mn $\alpha$ , Zn $\alpha$ , Pb $\beta$ , Ag $\beta$ , Bi $\beta$	78	98	121	146
					174
III.	Pb $\alpha$ , Ag $\alpha$		103	121	147
IV.	Cu $\beta$	78	94	113	136
					160
V.	Cu $\gamma$ , Pb $\gamma$ , Zn $\delta$	86	99	118	137
					154

handene Beobachtungsmaterial durch Aufführung der für analoge Banden verschiedener Metalle gleichen  $\lambda_0$  der Sulfidphosphore. Man erkennt in der Tab. 1 das eigentümliche

1) P. Lenard, a. a. O., S. 657ff. 1910.

2) F. Schmidt, a. a. O., S. 729. 1921.

3) Aus F. Schmidt, Ann. d. Phys. 74. S. 377. Tab. 9. 1924.

Ergebnis, daß außer den Banden der Metalle, die chemisch so ähnlich sich verhalten, wie die obenerwähnten Metallpaare Cu und Zn, Pb und Ag, noch andere Banden die gleichen  $\lambda_0$  aufweisen können, jedoch stets solche, die auch sonst in ihren Eigenschaften Analogien zeigen. In der Tab. 1 sind diese Banden in den Abteilungen I—V zusammengestellt. Man findet z. B. in der II. Abteilung, daß die Banden Cu  $\alpha$ , Zn  $\alpha$ , Pb  $\beta$ , Ag  $\beta$ , Mn  $\alpha$  und Bi  $\beta$  die gleichen absoluten Wellenlängen ihrer Dauererregungsverteilung, soweit die Genauigkeit ihrer Feststellung geht, besitzen. Auffallend ist dabei die Übereinstimmung der  $\lambda_0$  von Banden, die so verschiedenen Metallen angehören, wie z. B. Cu, Mn, Bi. Eine solche Übereinstimmung zwischen Cu  $\alpha$  und Mn  $\alpha$  ist von Hrn. Lenard<sup>1)</sup> zuerst beobachtet und später durch Hinzuziehung der Oxyd- und Selenidphosphore wesentlich erweitert<sup>2)</sup> und durch ein besonderes Verfahren zur unmittelbaren Vergleichung der  $\lambda_0$  verschiedener Banden<sup>3)</sup> gesichert festgestellt worden.

Die Gleichheit der absoluten Dauererregungsverteilungen oben genannter Banden stützt auch die von Hrn. Tomaschek<sup>4)</sup> auf Grund seiner Untersuchungen der Phosphore mit seltenen Erden aufgestellte Hypothese, daß die Erregung der Phosphore im wesentlichen eine Funktion des Valenzfeldes Gattungsatom-Erdalkaliumatom ist und durch die Bindung des Schwermetalls nur sekundär beeinflusst wird.

## 2. Die Bandenarten der Phosphore

Es sei die Gesamtheit von Banden, die eine gemeinsame absolute Dauererregungsverteilung haben, eine „Bandenart“ genannt. Es wären demnach bis jetzt fünf verschiedene Bandenarten festgestellt. Die Tab. 1 zeigt die zu jeder Art gehörigen Banden.

Die Art I hat bisher als einzigen Vertreter die Bande Bi  $\alpha$ , die übrigens immer schon durch die auffallend weiten gegenseitigen Abstände ihrer  $d$ -Stellen eine Besonderheit gezeigt hat.

Die Art II umfaßt Cu  $\alpha$ , Zn  $\alpha$ , Mn  $\alpha$ , aber auch Pb  $\beta$ , Ag  $\beta$ , Bi  $\beta$ . Der Abstand der  $d$ -Stellen ist hier wesentlich enger.

1) P. Lenard, a. a. O. S. 659. Tab. 1910.

2) F. Schmidt, a. a. O., S. 725. Tab. 5. 1921.

3) F. Schmidt, a. a. O., S. 373 und Tab. 5. 1924.

4) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 592. 1924.

Die Art III umfaßt  $Pb\alpha$  und  $Ag\alpha$  mit teilweise noch enger stehenden  $\lambda_0$ .

Die Art IV enthält bisher nur  $Cu\beta$  mit zwar nicht dichter, aber ganz anders gestellten  $\lambda_0$ .

Die Art V umfaßt die  $\gamma$ -Banden des  $Cu$ ,  $Pb$  und  $Zn\delta$  mit den engst stehenden  $\lambda_0$ .

Banden, die zur gleichen Art gehören, zeigen auch in bezug auf ihre Temperatureigenschaften weitgehend ähnliches Verhalten. So sind die Banden der zweiten Art mit Ausnahme der  $Bi\beta$ -Bande alle Hauptbanden der betreffenden Metalle, deren Temperatureigenschaften mit ganz geringen Abweichungen einander entsprechen. Im  $CaS$  besitzen sie alle, soweit beobachtet<sup>1)</sup>, konstante Intensität ihres Leuchtens von  $-180^\circ C$  bis etwa  $200^\circ C$ ; dann beginnt ihre Intensität zu sinken, bei etwa  $400^\circ C$  sind nur noch Spuren von ihnen vorhanden. Größte Dauer entwickeln sie bei mittleren Temperaturen. Eine Ausnahme macht die  $Bi\beta$ -Bande, deren Bereich größter Dauer in der Hitze bei etwa  $200-800^\circ C$  liegt. Aber im  $SrS$  scheint auch sie vorherrschend zu sein; sie wird dort als Hauptbande des  $SrS$ -Bi-Phosphors bezeichnet.<sup>2)</sup> Die beiden Banden der dritten Art,  $Pb\alpha$  und  $Ag\alpha$ , zeigen im  $SrS$  in ihren Temperatureigenschaften ganz ähnliches Verhalten. Beide sind von  $-180^\circ C$  bis gegen  $300^\circ C$  sichtbar; größte Dauer entwickeln sie zwischen  $-45^\circ C$  und  $+17^\circ C$ .<sup>3)</sup> Die Banden der fünften Art endlich,  $Cu\gamma$ ,  $Pb\gamma$  und  $Zn\delta$ , sind Hitzebanden der drei Metalle, die ungefähr in den gleichen Temperaturbereichen große Intensität und Dauer entwickeln.<sup>4)</sup>

Außer in ihren Temperatureigenschaften verhalten sich die Phosphore mit den Banden  $Cu\alpha$  und  $Ag\beta$  der zweiten Art auch in bezug auf die Änderung ihrer Leitfähigkeit bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen auffallend gleich.<sup>5)</sup>

Die Tatsache, daß ein und demselben Metall Banden verschiedener Arten zukommen, wie z. B.  $Cu\alpha$  in der zweiten Art,  $\beta$  in der vierten Art,  $\gamma$  in der fünften Art, ist, wie das Vorhandensein mehrerer Banden mit verschiedenen Eigen-

1) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 425ff. 1904.

2) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 449.

3) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 425ff.

4) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 425ff.

5) E. Rupp, Ann. d. Phys. 78. S. 144. 1923.

schaften beim selben Metall überhaupt, auf verschiedene Betätigung der Wertigkeit des Metallatoms bei seiner Bindung mit dem Gattungsatom in den Zentren zurückführbar. Das Ergebnis, daß chemisch so verschiedene Metalle, wie Cu, Mn, Zn, Ag, Pb und Bi Banden besitzen, die auf Grund der Gleichheit ihrer absoluten Dauererregungsverteilungen einer und derselben Art angehören, kann dann so erklärt werden, daß die Atome dieser verschiedenen Metalle in den Zentren der betreffenden Banden gleicher Art mit gleicher Wertigkeit gebunden auftreten.<sup>1)</sup> In der Tat geht aus Untersuchungen über das magnetische Verhalten der Phosphore<sup>2)</sup> hervor, daß die erste Bandenart einer dreiwertigen Sulfid- (Oxyd-) Bindung des Metalls, die zweite Bandenart einer zweiwertigen Sulfid- (Oxyd-) Bindung des Metalls und die vierte Bandenart einer einwertigen Sulfid- (Oxyd-) Bindung des Metalls zugehört.

### 3. Die Absorptionskantenserien der Phosphore

Die absoluten Wellenlängen der verschiedenen Bandenarten sind, wie schon 1921 gefunden<sup>3)</sup>, serienmäßig angeordnet. Die Tab. 1 zeigt dies für alle fünf Bandenarten. Die Schwingungszahlen der einzelnen  $\lambda_0$  einer Dauererregungsverteilung lassen sich darstellen durch die Formel

$$(1) \quad \nu_n = K \cdot \frac{1}{n^2},$$

wobei  $K$  eine für jede Bandenart charakteristische Konstante ist und  $n$  eine ganze Zahl bedeutet. Das im erregenden Spektrum beobachtete Glied einer Dauererregungsverteilung erhält man auf einfache Weise durch Division von  $\nu_n$  mit der Wurzel aus der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  des zur Beobachtung benutzten Phosphors. Also:

$$(2) \quad \nu_{n \text{ beob.}} = \frac{K}{\sqrt{\epsilon}} \cdot \frac{1}{n^2}.$$

Die serienmäßigen Beziehungen in den absoluten Dauererregungsverteilungen der Phosphore können nach den bewährten Vorstellungen über die Leuchtvorgänge in den Phos-

1) P. Lenard, a. a. O., S. 668. 1910; R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75, S. 592. 1924.

2) E. Rupp, Ann. d. Phys. 78, S. 548. 1925.

3) F. Schmidt, a. a. O., S. 729ff. 1921.



phoreszenzzentren und nach den neueren Vorstellungen über den Atombau auf die folgende Weise gedeutet werden. Während der Erregung eines Phosphors werden durch lichtelektrische Wirkung Elektronen von den Metallatomen oder -molekülen in den Zentren abgetrennt. Bei der Momentanerregung (Erregung des Fluoreszenz) wird das erregte Elektron von seiner Anfangsbahn auf eine weitere außen liegende Bahn im Atom oder Molekül gehoben; bei der Dauererregung verläßt das erregte Elektron den Elektronenverband des Metallatoms oder -moleküls gänzlich und geht in den eines Nachbaratoms über.<sup>1)</sup> Man kann sagen, daß im letzteren Falle das Elektron in praktisch unendlich weite Entfernung vom Metallatom oder -molekül gebracht wird. Die Dauererregungsstellen geben dann die Wellenlängen beziehungsweise die Schwingungszahlen des erregenden Lichtes an, bei denen dies geschieht. Schreibt man die Gleichung (1) in der Form

$$(3) \quad \nu_n = K \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\infty^2} \right),$$

in welcher sie sich der bewährten Spektralseriendarstellung anpaßt, so bilden die  $\nu_n$  nicht eine zusammengehörige Serie im gewöhnlichen Sinne, sondern es sind die Kanten aufeinanderfolgender Serien, bei denen jedesmal im Absorptionsprozeß das Elektron aus seiner durch die Zahl  $n$  charakterisierten Anfangsbahn ins Unendliche befördert wird. Es ist daher die absolute Dauererregungsverteilung einer Phosphoreszenzbande auch *Absorptionskantenserie* genannt worden.<sup>2)</sup>

#### 4. Aufgaben der vorliegenden Untersuchung

Die Tab. 1 enthält die bis zum Jahre 1924 beobachteten Glieder der Absorptionskantenserien für die fünf Bandenarten der Sulfidphosphore. Für die Oxydphosphore läßt sich eine

1) Daß die Leuchtvorgänge in den Phosphoreszenzzentren beim Momentanleuchten und beim Dauerleuchten der Phosphore verschiedenartig verlaufen, zeigen auch neuere Untersuchungen über die Gültigkeit der Stokesschen Regel. So wird die Stokessche Regel beim Momentanleuchten der Phosphore streng erfüllt, beim Dauerleuchten dagegen wird sie überschritten. Vgl. F. Schmidt und W. Zimmermann, Ann. d. Phys. 82. S. 191 ff. 1927.

2) F. Schmidt, a. a. O., S. 363. 1924.



ähnliche Tabelle aufstellen. Die Glieder der Absorptionskantenserien der Oxydphosphore zeigen aber Abweichungen in der spektralen Lage gegenüber denen der Sulfidphosphore.<sup>1)</sup> Bei Betrachtung der Tab. 1 bemerkt man, daß unsere Kenntnis der Absorptionskantenserie der dritten Bandenart noch gering ist. Im folgenden soll diese mangelhafte Kenntnis durch Untersuchung der Dauererregungsverteilungen der SrSAg-Phosphore erweitert werden.

In einer früheren Untersuchung<sup>2)</sup> war darauf hingewiesen worden, daß allgemein Phosphore mit großer Dielektrizitätskonstante geeignet sind, um kurzwellige Glieder der Absorptionskantenserien zu finden, während Phosphore mit kleiner Dielektrizitätskonstante die langwelligen Glieder in Erscheinung treten lassen. Wie man sich dies vorzustellen hat, zeigt die Fig. 1. In ihr ist die Abhängigkeit der spektralen Lage der  $d$ -Stellen der zweiten Bandenart der Sulfidphosphore (vgl. Tab. 1) von der Dielektrizitätskonstante des Phosphors graphisch aufgetragen. Abszisse ist die Wellenlänge in  $\mu\mu$ , Ordinate ist die Dielektrizitätskonstante. Die zu einer bestimmten Dielektrizitätskonstante des Phosphors gehörigen  $\lambda$  der  $d$ -Stellen sind berechnet nach der Beziehung  $\lambda = \lambda_0 \sqrt{\epsilon}$  (vgl. A, 1). In der Figur ist bei der Wellenlänge 200  $\mu\mu$  und bei der Wellenlänge 480  $\mu\mu$  ein senkrechter Strich gezogen. Der erstere Strich gibt die kurzwellige Grenze des erregenden Spektrums (des Mg-Wasserrubins) an, der zweite Strich eine Wellenlängengrenze im Blau, über die hinaus zu längeren Wellen bisher niemals eine Dauererregungsstelle eines Sulfidphosphors beobachtet worden ist. In dem Spektralbereich zwischen beiden Strichen sind also die  $d$ -Stellen der Beobachtung zugänglich. Man sieht in der Fig. 1 sehr anschaulich, daß bei kleiner Dielektrizitätskonstante des Phosphors sich die langwelligen Glieder einer Absorptionskantenserie in dem Beobachtungsbereich befinden, während bei großer Dielektrizitätskonstante die kurzwelligen Glieder dort auftreten.

Wie das Folgende zeigt, gelingt es in der Tat willkürlich durch Abänderung der Höhe und Dauer der Bereitungstempe-

1) F. Schmidt, a. a. O., S. 725. Tab. 5. 1921.

2) F. Schmidt, a. a. O., S. 375. Tab. 6. 1924.

ratur Sulfidphosphore mit stark voneinander verschiedenen Dielektrizitätskonstanten bei gleicher Bandenemission herzustellen, wodurch neue absolute  $d$ -Stellen ihrer Bandenarten gefunden werden konnten. Durch die neugefundenen  $d$ -Stellen wird es ermöglicht, die Konstante  $K$  der Serienformel (Gl. 1) für alle fünf Bandenarten der Sulfidphosphore auszurechnen,

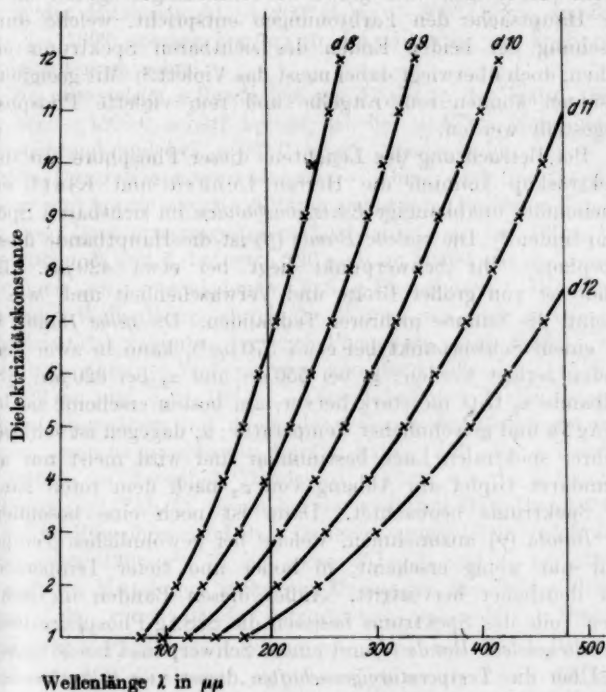


Fig. 1

was bisher nur für ihre zweite Bandenart geschehen war.<sup>1)</sup> Außerdem lassen sich dann die Absorptionskantenserien der einzelnen Bandenarten der Sulfidphosphore zueinander in Beziehung setzen.

1) F. Schmidt, a. a. O., S. 379. 1924.

## B. Die Absorptionskantenreihen der Banden des Silbers im SrS

### 1. Übersicht über die Banden und Dauererregungsverteilungen der SrSAg-Phosphore

*Die Banden und ihre Temperatureigenschaften.* — Die SrSAg-Phosphore wurden zuerst von den Herren Lenard und Klatt<sup>1)</sup> hergestellt und auf ihre Bandeneigenschaften untersucht. Sie zeigen eine große Farbenmannigfaltigkeit, die in der Hauptsache den Farbtönungen entspricht, welche durch Mischung der beiden Enden des sichtbaren Spektrums entstehen, doch überwiegt dabei meist das Violett.<sup>2)</sup> Mit geeigneten Zusätzen können rein rotgelbe und rein violette Phosphore hergestellt werden.

Bei Betrachtung des Leuchtens dieser Phosphore mit dem Spektroskop konnten die Herren Lenard und Klatt drei voneinander unabhängige *Emissionsbanden* im sichtbaren Spektrum finden.<sup>3)</sup> Die *violette Bande* ( $\beta$ ) ist die Hauptbande dieser Phosphore. Ihr Schwerpunkt liegt bei etwa  $420 \mu\mu$ . Die Bande ist von großer Breite und Verwaschenheit und, wie es scheint, die Summe mehrerer Teilbanden. Die *gelbe Bande* ( $\alpha$ ) mit einem Schwerpunkt bei etwa  $570 \mu\mu$ <sup>4)</sup>, kann in zwei Teilbanden zerlegt werden:  $\alpha_2$  bei  $550 \mu\mu$  und  $\alpha_1$  bei  $620 \mu\mu$ . Die Teilbande  $\alpha_2$  tritt nie stark hervor, am besten erscheint sie bei SrSAgNa und gewöhnlicher Temperatur;  $\alpha_1$  dagegen ist schlecht in ihrer spektralen Lage bestimmbar und wird meist nur als sekundärer Gipfel am Abhang von  $\alpha_2$  nach dem roten Ende des Spektrums beobachtet. Dann ist noch eine besondere *rote Bande* ( $\gamma$ ) anzunehmen, welche bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig erscheint, in hoher und tiefer Temperatur aber deutlicher hervortritt. Außer diesen Banden im sichtbaren Teile des Spektrums besitzen die SrSAg-Phosphore noch eine *ultraviolette Bande* ( $\nu$ ) mit einem Schwerpunkt bei  $378 \mu\mu$ .<sup>5)</sup>

Über die *Temperatureigenschaften* dieser vier Silberbanden im SrS ist das folgende bekannt<sup>6)</sup>:

- 1) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 225ff. 1904.
- 2) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 238. Tab. I i. 1904.
- 3) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 270 u. Tab. II i. 1904.
- 4) P. Lenard, a. a. O., S. 660. 1910.
- 5) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. **34**, S. 751. 1911.
- 6) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 439 u. Tab. III i. 1904; für die ultraviolette Bande vgl. W. E. Pauli, a. a. O., S. 750. 1911.

Die gelbe  $\alpha$ -Bande erscheint ziemlich unabhängig von der Temperatur bis gegen  $+300^{\circ}\text{C}$ . Das beste Nachleuchten zeigt sie bei  $-45^{\circ}\text{C}$  und  $17^{\circ}\text{C}$ .

Die violette  $\beta$ -Bande hat größte Lichtstärke und Dauer in der Gegend von  $-45^{\circ}$  bis  $+17^{\circ}\text{C}$ ; bei  $+200^{\circ}\text{C}$  ist sie verschwunden.

Die rote  $\gamma$ -Bande zeigt sich bei allen Temperaturen, tritt aber in der Hitze sowohl ( $+200^{\circ}\text{C}$  bis  $+300^{\circ}\text{C}$ ) wie in der Kälte ( $-180^{\circ}$ ) stärker hervor; in der Hitze ist sie auch im Nachleuchten zu sehen.

Die ultraviolette  $\nu$ -Bande hat nur Dauer in der Kälte. Sie tritt bei  $-180^{\circ}\text{C}$  scharf hervor, ist bei  $+17^{\circ}\text{C}$  eben noch nachleuchtend und bei  $+90^{\circ}\text{C}$  schon verschwunden.

Die Dauererregungsverteilungen. — Diese sind nur für die gelbe  $\alpha$ - und für die violette  $\beta$ -Bande gemessen. Bei der  $\alpha$ -Bande sind drei Dauererregungsstellen beobachtet:  $d_0$  bei  $430\mu^1$ ,  $d_1$  bei  $362\mu^2$  und  $d_3$  bei etwa  $320\mu^2$  im Mittel aus mehreren Messungen an verschiedenen SrSAg-Phosphoren. Dividiert man diese Wellenlängen durch die Wurzel aus einer mittleren Dielektrizitätskonstante der SrS-Phosphore von  $8,48^4$ , so erhält man absolute Wellenlängen von der Größe  $d_0 = 145\mu$ ,  $d_1 = 122\mu$  und  $d_2 = 108\mu$ . Diese absoluten Wellenlängen stimmen angenähert mit denen der  $\alpha$ -Bande der Bleiphosphore überein, woraus geschlossen werden kann, daß die  $\alpha$ -Bande des Silbers zu derselben Bandenart gehört, wie die  $\alpha$ -Bande des Bleies (vgl. Tab. 1). Auch bei der violetten Hauptbande ( $\beta$ ) der SrSAg-Phosphore sind drei Dauererregungsstellen bekannt,  $d_0$  bei etwa  $430\mu^3$ ,  $d_1$  bei etwa  $357\mu^5$  und  $d_3$  bei etwa  $280\mu^5$  im Mittel aus mehreren Messungen an SrSAg-Phosphoren, die diese Bande vorzugsweise aussenden. Durch Division mit  $\sqrt{8,48}$  erhält man, wie oben bei der  $\alpha$ -Bande, die absoluten Wellenlängen,  $d_0$  etwa  $= 145\mu$ ,  $d_1$  etwa  $= 121\mu$  und  $d_2$  etwa  $= 95\mu$ . Nach der spektralen Lage dieser absoluten  $d$ -Stellen gehört die  $\beta$ -Bande der SrSAg-Phosphore zur zweiten Bandenart.

1) J. Hirsch, Diss. Heidelberg 1912. S. 31.

2) P. Lenard, a. a. O., S. 660 u. Tafel. 1910.

3) J. Hirsch, Diss. Heidelberg 1912. S. 31.

4) B. Winawer, Diss. Heidelberg 1909.

5) P. Lenard, a. a. O., S. 660 u. Tafel. 1910.

## 2. Das Untersuchungsverfahren

### *Zusammensetzung und Bereitungsweise der Phosphore.* —

Für die Untersuchung standen eine große Menge von SrSAg-Phosphoren zur Verfügung, die im Jahre 1914 von Hrn. Dr. M. Mündler<sup>1)</sup> im Radiologischen Institut der Universität Heidelberg hergestellt waren. Hr. Mündler ging bei der Bereitung seiner Phosphore von den Angaben der Herren Lenard und Klatt<sup>2)</sup> aus. Diese lauten für die Zusammensetzung eines gut nachleuchtenden und vorzugsweise die violette  $\beta$ -Bande aussendenden SrSAg-Phosphors wie folgt:

5 g SrS + 0,05 g  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  + 0,05 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  + 0,00081 g Ag;  
10 Min. im Hempelofen geglüht, zerrieben und noch 20 Min. stark geglüht.

Hr. Mündler veränderte bei seinen in großer Zahl hergestellten Phosphoren die Menge des zugesetzten Silbers, die Höhe der Glühtemperatur und die Dauer des Glühens. So bereitete er Phosphore mit  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{5}{100}$ ,  $\frac{3}{100}$ ,  $\frac{2}{100}$ ,  $\frac{1}{100}$ ,  $\frac{8}{1000}$ ,  $\frac{6}{1000}$ ,  $\frac{5}{1000}$ ,  $\frac{3}{1000}$  und  $\frac{1}{1000}$  des oben angeführten normalen Metallgehalts. Geglüht wurden diese Phosphore zum größten Teile im Hempelofen bei Bunsenbrenner- oder Gebläseheizung durchschnittlich 30 Minuten lang; ein kleinerer Teil von ihnen wurde in einem elektrischen Ofen 12 Minuten lang bei 900–1100° C geglüht.

*Messung der spektralen Lagen der Banden.* — Die Emissionen aller untersuchten SrSAg-Phosphore wurden mit einem Spektroskop betrachtet. Sie zeigten alle die gelbe  $\alpha$ -Bande und die violette  $\beta$ -Bande in verschieden großer Lichtstärke im Nachleuchten. Die  $\alpha$ -Bande ließ auffällige Verschiebungen ihres Schwerpunktes je nach der verschiedenartigen Ausbildung ihrer Teilbanden  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  erkennen. Bei einigen Phosphoren konnte besonders bei hohen Temperaturen auch die rote  $\gamma$ -Bande im Nachleuchten beobachtet werden.

Die Temperaturlagen der Banden waren im großen und ganzen die gleichen, wie sie schon von den Herren Lenard und Klatt angegeben worden waren (vgl. B, 1).

1) Jetzt wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Königsstuhl-Sternwarte.

2) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 661 SrAgLi und Tab. II. Nr. 11. 1904.

*Messung der Dauererregungsverteilungen der Banden.* — Ihre Messung geschah nach dem bewährten Verfahren<sup>1)</sup>, auf einen flächenhaft ausgebreiteten Phosphor ein Spektrum zu entwerfen und das nach der Belichtung auftretende Leuchten des Phosphors zu beobachten. Als erregende Lichtquelle wurde eine Funkenentladung unter Wasser zwischen Aluminium- und Magnesiumelektroden<sup>2)</sup> benutzt, die ein nahezu kontinuierliches Spektrum bis etwa  $200\ \mu$  lieferte. Bei der Beobachtung bei hohen Temperaturen befand sich der Phosphor auf einer elektrischen Heizvorrichtung<sup>3)</sup>, bei der Beobachtung bei tiefen Temperaturen auf einem gekühlten Aluminiumblock in einem Quarzrohr.<sup>4)</sup> Die Trennung der Dauererregungsverteilungen der verschiedenen Banden erfolgte im allgemeinen mit Hilfe von farbigen Medien und kleinen Spektroskopen. Auch Beobachtung bei geänderter Temperatur, die das Auftreten einzelner Banden schwächt oder unterdrückt, wurde angewandt. Zuweilen konnte auch durch verschieden rasches Abklingen der einzelnen Banden die Trennung ihrer Dauererregungsverteilungen erreicht werden.

*Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der Phosphore.*<sup>5)</sup> — Hierzu diente das schon häufiger angewandte und 1921 beschriebene Verfahren.<sup>6)</sup> Die in dieser Untersuchung benutzten SrSAg-Phosphore besitzen Dielektrizitätskonstanten, die bei der Mehrzahl der Proben zwischen 8 und 10 schwanken. Bei einigen Phosphoren wurden auch Dielektrizitätskonstanten festgestellt, die sich um den Wert 6 bewegen, und zwar eigentümlicherweise bei allen den Phosphoren, die nach den Angaben Hrn. Mündlers im elektrischen Ofen bei Temperaturen zwischen  $900^{\circ}$  und  $1100^{\circ}$  hergestellt worden waren. Wir werden weiter unten eine Erklärung für das besondere dielektrische Verhalten dieser Phosphore geben.

1) Systematisch zuerst angewandt von P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 463. 1904.

2) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **63**, S. 272ff. 1920.

3) F. Schmidt, a. a. O., S. 275. 1920.

4) P. Lenard, a. a. O., S. 664. 1910.

5) Bei den äußerst zeitraubenden Messungen der Dielektrizitätskonstanten der SrSAg-Phosphore hat mir in bereitwilliger Weise Herr Dr. A. Scheifele geholfen, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

6) F. Schmidt, a. a. O., S. 714. 1921.



### 3. Die absoluten Dauererregungsverteilungen der Silberbanden

Die Wellenlängen der Dauererregungsstellen der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Banden des Silbers im SrS wurden getrennt bei jedem Phosphor im erregenden Spektrum beobachtet und durch Division mit der Wurzel aus seiner Dielektrizitätskonstante auf absolute Wellenlängen umgerechnet. Die Tab. 2–6 zeigen die Ergebnisse. Jede Tabelle enthält die Nummer des Phosphors, die bei seiner Bereitung zugegebene Metallmenge in Bruchteilen der normalen Menge, seine Dielektrizitätskonstante und die absoluten Wellenlängen der einzelnen  $d$ -Stellen für

Tabelle 2  
Normale SrSAg-Phosphore

Nr.	Metall- gehalt	D.-K.	$\alpha$ -Bande					$\beta$ -Bande				
			Absolute Dauer- erregungsstellen					Absolute Dauer- erregungsstellen				
M 42	n.	9,28	146	122	103	—	67	146	121	96	75	—
M 48	n.	9,12	—	124	103	—	—	—	119	99	78	—
M 10	n.	6,24	146	122	101	86	—	146	—	99	—	—
M 8	n.	6,03	—	—	—	—	—	144	123	—	—	—
M 35	n.	8,73	146	120	101	—	—	146	120	101	77	—
M 51	n.	8,71	—	125	—	—	—	—	121	—	78	—
M 49	n.	8,70	—	—	104	—	—	—	122	—	77	—
M 3	n.	5,86	149	127	—	—	—	146	—	95	—	—
M 52	n.	8,58	—	128	105	—	—	—	121	—	77	—
Mittel der $\lambda_0$ :			147	124	103	86	67	146	121	98	77	—

Tabelle 3

$1/10$ -normale SrSAg-Phosphore

Nr.	Metall- gehalt	D.-K.	$\alpha$ -Bande					$\beta$ -Bande				
			Absolute Dauer- erregungsstellen					Absolute Dauer- erregungsstellen				
M 6	$1/10$ -n.	6,30	147	—	—	—	—	147	120	—	—	—
M 66	$1/10$ -n.	9,34	—	—	—	—	—	—	121	98	—	—
M 59	$1/10$ -n.	9,13	—	—	—	—	71	—	119	100	—	—
M 11	$1/10$ -n.	6,58	—	—	—	87	—	146	—	—	—	—
M 64	$1/10$ -n.	9,04	—	—	—	—	—	—	118	100	—	—
M 9	$1/10$ -n.	5,80	—	125	106	86	—	146	—	96	—	—
M 32	$1/10$ -n.	8,94	150	—	100	—	—	145	119	99	78	—
M 4	$1/10$ -n.	6,06	150	123	—	—	—	146	121	96	—	—
M 54	$1/10$ -n.	8,72	—	122	102	—	—	—	122	97	78	—
M 63	$1/10$ -n.	8,60	—	—	105	—	—	—	121	—	78	—
M 12	$1/10$ -n.	5,86	146	124	—	—	—	146	121	98	—	—
M 36	$1/10$ -n.	8,56	—	122	103	—	—	146	118	100	78	—
Mittel der $\lambda_0$ :			149	123	103	86,5	71	146	120	98	78	—

Tabelle 4

 $\frac{2}{100}$  bis  $\frac{1}{100}$ -normale SrSAg-Phosphore

Nr.	Metall- gehalt	D.-K.	$\alpha$ -Bande					$\beta$ -Bande			
			Absolute Dauer- erregungsstellen					Absolute Dauer- erregungsstellen			
M 62	$\frac{2}{100}$ -n.	8,99	—	—	101	—	—	—	120	100	77
M 26	$\frac{2}{100}$ -n.	5,90	—	—	—	—	—	146	121	98	—
M 37	$\frac{2}{100}$ -n.	8,80	—	124	99	—	—	—	121	97	77
M 38	$\frac{2}{100}$ -n.	9,43	—	124	101	—	—	—	121	98	77
M 13	$\frac{2}{100}$ -n.	6,06	—	—	—	—	—	146	121	100	—
M 74	$\frac{2}{100}$ -n.	8,93	—	—	—	—	—	—	120	98	77
M 75	$\frac{2}{100}$ -n.	8,86	—	—	101	—	—	—	121	98	78
M 73	$\frac{2}{100}$ -n.	8,82	—	—	107	—	—	—	120	99	78
M 67	$\frac{2}{100}$ -n.	8,51	—	—	—	—	—	—	121	101	79
M 47	$\frac{1}{100}$ -n.	9,10	—	—	—	—	—	—	—	98	78
M 39	$\frac{1}{100}$ -n.	8,92	—	—	—	—	—	—	121	99	77
M 14	$\frac{1}{100}$ -n.	5,98	—	—	—	—	—	146	121	98	—
M 15	$\frac{1}{100}$ -n.	5,92	148	126	—	—	—	147	120	95	—
M 25	$\frac{1}{100}$ -n.	7,04	146	—	109	—	—	142	122	—	81
M 55	$\frac{1}{100}$ -n.	8,58	—	—	—	—	—	—	121	101	77
M 40	$\frac{1}{100}$ -n.	8,52	—	123	108	—	—	—	121	100	—
Mittel der $\lambda_0$ :			147	124	104	—	—	146	121	99	78

Tabelle 5

 $\frac{8}{1000}$  bis  $\frac{1}{1000}$ -normale SrSAg-Phosphore

Nr.	Metall- gehalt	D.-K.	$\alpha$ -Bande					$\beta$ -Bande			
			Absolute Dauer- erregungsstellen					Absolute Dauer- erregungsstellen			
M 61	$\frac{8}{1000}$ -n.	9,27	—	—	—	—	—	—	118	99	79
M 44	$\frac{8}{1000}$ -n.	8,82	—	—	—	—	—	—	120	99	77
M 16	$\frac{6}{1000}$ -n.	8,71	—	127	109	85	—	—	120	100	79
M 68	$\frac{5}{1000}$ -n.	9,08	—	—	—	—	—	—	119	99	76
M 56	$\frac{5}{1000}$ -n.	8,96	—	—	—	—	—	—	119	101	77
M 24	$\frac{5}{1000}$ -n.	8,88	—	—	—	—	—	—	121	99	77
M 41	$\frac{5}{1000}$ -n.	8,83	—	125	106	—	—	—	120	99	78
M 29	$\frac{5}{1000}$ -n.	6,27	—	—	—	—	—	146	121	99	—
M 17	$\frac{3}{1000}$ -n.	9,16	—	125	108	—	—	—	119	100	—
M 60	$\frac{3}{1000}$ -n.	9,11	—	—	106	—	—	—	118	101	78
M 70	$\frac{3}{1000}$ -n.	9,07	—	—	109	—	—	—	119	100	—
M 43	$\frac{3}{1000}$ -n.	8,77	147	126	106	87	72	148	120	100	—
M 18	$\frac{1}{1000}$ -n.	5,96	—	—	—	—	—	146	121	98	—
Mittel der $\lambda_0$ :			147	126	107	86	72	147	120	100	77

die betreffende Bande. Die Tab. 2—5 enthalten die absoluten Wellenlängen für die gelbe  $\alpha$ -Bande und für die violette  $\beta$ -Bande des Silbers. Die  $d$ -Stellen der roten  $\gamma$ -Bande des Silbers konnten nur an vier SrSAg-Phosphoren (vgl. Tab. 6)



in der Hitze (bei 200–300° C) zwar äußerst schwach im Nachleuchten sichtbar, aber doch in ihrer spektralen Lage sicher festgestellt werden.

Tabelle 6

Nr. des Phosphors	Metall- gehalt	D.-K.	$\lambda_0$ der $\gamma$ -Bande in $\mu\mu$		
M 48	n.	9,12	153	—	—
M 42	n.	9,28	154	118	—
M 9	$\frac{1}{10}$ -n.	5,80	154	—	87
M 43	$\frac{3}{1000}$ -n.	8,77	153	—	87
Mittel $\lambda_0$ :			153,5	118	87

Am Fuße jeder Tabelle sind die einzelnen absoluten Wellenlängen der  $d$ -Stellen jeder Bande des Silbers zu Mittelwerten vereinigt. Als Gesamtmittel ergeben sich

für die gelbe  $\alpha$ -Bande: 147, 124, 104, 86, 70  $\mu\mu$ ,

für die violette  $\beta$ -Bande: 146, 121, 99, 77,5  $\mu\mu$ ,

für die rote  $\gamma$ -Bande: 153,5 118, 87  $\mu\mu$ .

Die  $\alpha$ -Bande des Silbers gehört also nach der spektralen Lage ihrer  $d$ -Stellen zur dritten Bandenart (vgl. Tab. 1), die  $\beta$ -Bande zur zweiten Bandenart und die  $\gamma$ -Bande zur fünften Bandenart.

Zusammenfassend haben die Untersuchungen des Abschnittes über die Absorptionskantenserien der Silberbanden im SrS an neuen Tatsachen ergeben:

a) Die schon bekannten  $d$ -Stellen der dritten Bandenart sind durch viele Beobachtungen gesicherter als bisher in ihrer spektralen Lage festgelegt worden. Zwei kurzwellige  $d$ -Stellen sind neu aufgefunden worden, so daß jetzt von der Absorptionskantenserie der dritten Bandenart im ganzen fünf  $d$ -Stellen beobachtet sind.

b) Die Dauererregungsverteilung der  $\gamma$ -Bande des Silbers wurde zum ersten Male beobachtet. Sie gehört gemäß der Lage ihrer  $d$ -Stellen im Spektrum zur fünften Bandenart.

### C. Herstellung und Untersuchung von Phosphoren mit kleiner Dielektrizitätskonstante

#### 1. Die Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante von Phosphoren durch Erhöhung der Glühtemperatur

Im Abschnitt A, 4 war gezeigt worden, daß allgemeine Phosphore mit kleiner Dielektrizitätskonstante besonders brauchbar zur Beobachtung der Dauererregungsverteilungen sind,

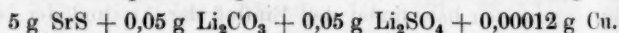
weil bei kleiner Dielektrizitätskonstante die *d*-Stellen sich dichter in dem zur Untersuchung zur Verfügung stehenden Spektralbereich zusammendrängen, als bei großer Dielektrizitätskonstante. Es war daher zu untersuchen, durch welche Veränderungen der Herstellungsbedingungen der Phosphore die Dielektrizitätskonstante verkleinert werden kann. Man könnte hier zunächst an einen weitgehenden Einfluß der *Art* und der *Menge der Zusatzsalze* denken. Gewiß ist ein solcher Einfluß der Zusätze auf die Dielektrizitätskonstante der Phosphore anzunehmen, aber er ist, wie sich bisher bei den vielen, von mir auf ihre Dielektrizitätskonstante untersuchten Phosphore, die sicherlich, was die *Art* des zugesetzten Salzes betrifft, sehr verschieden waren, nur verhältnismäßig klein gefunden worden. Der Grund dafür liegt jedenfalls in der geringen Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten der Zusatzsalze. Auch Hr. Winawer<sup>1)</sup>, der als erster Dielektrizitätskonstanten von Phosphoren gemessen hat, findet den Einfluß der Art und der bei der gewöhnlichen Herstellung der Phosphore in engen Grenzen geänderten Menge der Zusätze auf die Dielektrizitätskonstante nur gering. Es könnte aber sein, daß bei Zugabe von viel größeren Mengen der Zusatzsalze als bei der gewöhnlichen Herstellungsweise der Phosphore eine Verkleinerung ihrer Dielektrizitätskonstanten erreicht werden kann, zumal die Dielektrizitätskonstanten der Zusatzsalze im allgemeinen kleiner als die Dielektrizitätskonstanten der Phosphore sind. Jedoch geben große Zusatzmengen, wie die Herren Lenard und Klatt<sup>2)</sup> bereits festgestellt haben, leicht völlige Schmelzung der Phosphormasse, was Verunreinigung des Phosphors aus den Tiegelwänden und dadurch Verminderung seines Leuchtens zur Folge hat. Auf diesem Wege eine Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante der Phosphore zu erreichen, würde daher wenig Erfolg versprechen.

Ein anderer Weg, die Dielektrizitätskonstante eines Phosphors zu verändern, war schon durch einige frühere Beobachtungen sichtbar gemacht worden. So konnte an Oxidphosphoren gezeigt werden, daß die *Glühtemperatur* bei der Bereitung eines Phosphors Einfluß auf die Größe seiner Di-

1) B. Winawer, Diss. Heidelberg 1909. S. 31.

2) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 650. 1904.

elektrizitätskonstante hat.<sup>1)</sup> Auch CaSCuMn-Mischphosphore ergaben kleinere Dielektrizitätskonstanten als gewöhnlich, wenn sie in stärkster Hitze geglüht waren.<sup>2)</sup> Die im Abschnitt B in ihren Eigenschaften beschriebenen SrSAg-Phosphore besaßen mit wenigen Ausnahmen kleine Dielektrizitätskonstanten, wenn sie im elektrischen Ofen geglüht waren, größere Dielektrizitätskonstanten, wenn sie im Hempelofen geglüht waren. Man kann annehmen, daß bei den Mündlerschen Versuchen die Temperatur im Hempelofen geringer war, als in dem elektrischen Röhrenofen, wenn 900—1100° C in seinem Innern gemessen worden sind. Aus allem wäre zu schließen, daß die Höhe der Glühtemperatur die Dielektrizitätskonstante verändert.<sup>3)</sup> Es wurde daher zunächst der Einfluß der Glühtemperatur auf die Größe der Dielektrizitätskonstante eines Phosphors untersucht. Dazu wurden zwei Reihen normaler<sup>4)</sup> SrSCuLi-Phosphore hergestellt. Ihre Zusammensetzung war:



Die eine Reihe (Phosphore Nr. S 1—5 der Tab. 7) wurde im Hempelofen 15 Minuten lang bei dunkeler Rotglut geglüht. Die andere Reihe (Phosphore Nr. S 6—10 der Tab. 7) wurde im elektrischen Ofen bei 1000—1100° C 20 Minuten lang geglüht. Sodann wurden die Dielektrizitätskonstanten der Phosphore nach dem bekannten Verfahren<sup>5)</sup> bestimmt. Die Tab. 7 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 7

Nr. d. Phosphors	Glühtemp.	D.-K.	Nr. d. Phosphors	Glühtemp.	D.-K.
S 1	schwache Rotglut Hempelofen	8,75	S 6	1100° C	6,38
S 2		9,41	S 7	1000° C	6,50
S 3		9,27	S 8	"	6,61
S 4		9,10	S 9	"	6,80
S 5		9,38	S 10	"	6,68

Man erkennt in der Tab. 7, daß die im Hempelofen bei niedriger Temperatur geglühten Phosphore eine um durchschnitt-

1) F. Schmidt, a. a. O., S. 721. 1921.

2) F. Schmidt, a. a. O., S. 368. 1924.

3) Vgl. hierzu auch Ilsemarie Schaper, Diss. Heidelberg 1927.

4) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 660 u. Tab. Ig. Nr. 9. 1904.

5) F. Schmidt, a. a. O., S. 713. 1921.

lich 25 v. H. höhere Dielektrizitätskonstante besitzen, als die bei hoher Temperatur im elektrischen Ofen geglühten Phosphore. Es ist daher als festgestellt zu betrachten, daß allgemein durch Änderung der Glühtemperatur die Dielektrizitätskonstante bei vollkommen gleicher Zusammensetzung der Phosphore geändert werden kann.

Bei der Bereitung der Phosphore in starker Hitze muß durch geeignete Wahl des Zusatzsalzes und des Grundmaterials unter allen Umständen verhindert werden, daß die Phosphore stark zusammensintern oder gar blasig werden. Durch ein allzu starkes Zusammensintern wird die Dichte eines Phosphors wesentlich erhöht, was ein Größerwerden seiner Dielektrizitätskonstante zur Folge hat.<sup>1)</sup> Die Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante durch Erhöhung der Dichte verdeckt dann vollständig die Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante durch Temperaturerhöhung. Am übersichtlichsten werden natürlich die Versuche, wenn gleichzeitig mit der Dielektrizitätskonstantenmessung auch die Dichte des Phosphors bestimmt wird, und die erhaltenen Dielektrizitätskonstantenwerte auf die Einheit der Dichte bezogen werden.

Die Phosphore der Tab. 7 zeigten weiterhin bei Untersuchung ihrer Bandenemission das bemerkenswerte Ergebnis, daß diejenigen Phosphore (Phosphore S. 6—10), die bei hoher Glühtemperatur hergestellt worden waren, in der Hauptsache die blaue  $\beta$ -Bande des Kupfers aussandten, während die gelbgrüne  $\alpha$ -Bande nur schwach im Spektrum vorhanden war; die bei niedriger Temperatur bereiteten Phosphore (Nr. S 1—5) jedoch zeigten die gelbgrüne  $\alpha$ -Bande des Kupfers vorwiegend im Spektrum. Dies Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem Befunde der Herren Lenard und Klatt<sup>2)</sup>, daß die  $\beta$ -Bande der  $\text{SrSCu}$ -Phosphore besonders starkes und andauerndes Glühen zu gutem Erscheinen braucht. Ein ähnliches Verhalten fanden die genannten Herren bei den  $\text{SrSAg}$ -Phosphoren. Auch hier erhielten sie die gelbe Phosphoreszenz ( $\alpha$ -Bande, vgl. Abschnitt B) bei vorsichtigem kurzen Glühen, während bei längerem und starkem Erhitzen die Farben immer mehr in Violett ( $\beta$ -Bande) übergingen. Versuche an den in der vor-

1) B. Winawer, Diss. Heidelberg 1909. S. 35.

2) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 653. 1904.

liegenden Untersuchung benutzten SrSAg-Phosphore (vgl. Abschnitt B) bestätigen dies Ergebnis, jedoch nicht mit der gleichen Auffälligkeit wie die Versuche an den beiden SrSCu-Phosphorreihen.

Bemerkenswert ist in beiden Fällen das dielektrische Verhalten der Phosphore. Sowohl beim SrSCu, als auch beim SrSAg-Phosphor kommen bei hoher Dielektrizitätskonstante andere Bandenarten zum Erscheinen als bei kleiner Dielektrizitätskonstante. Beim SrSCu-Phosphor wird bei hoher Dielektrizitätskonstante vorzugsweise die  $\alpha$ -Bande (2. Bandenart), bei kleiner Dielektrizitätskonstante die  $\beta$ -Bande (4. Bandenart) emittiert; beim SrSAg-Phosphor bei großer Dielektrizitätskonstante vorzugsweise die  $\alpha$ -Bande (3. Bandenart), bei kleiner Dielektrizitätskonstante die  $\beta$ -Bande (2. Bandenart) ausgesandt. Jeder einzelnen Bandenart entspricht aber, wie im Abschnitt A, 2 beschrieben ist, eine besondere Bindungsart des wirksamen Metallatoms im Zentrum, d. h. ein besonderer Aufbau des Zentrums. Es ist also hier zum ersten Male ein Zusammenhang zwischen der Größe der Dielektrizitätskonstante eines Phosphors und dem Bau seiner Emissionszentren ersichtlich geworden.

Im Anschluß an die Glühversuche mit Hempelofen und elektrischem Ofen, wurde auch versucht, eine sehr hohe Temperatur im Hempelofen durch Heizung mit einem Leuchtgasgebläse zu erreichen. Die Dielektrizitätskonstanten der auf diese Weise geglühten Phosphore zeigten jedoch in weiten Grenzen schwankende Werte. Es liegt dies jedenfalls an den verschiedenartigen Temperaturverhältnissen im Hempelofen während des Glühens mit einer Gebläseflamme. Einige der Phosphore besaßen verhältnismäßig kleine Dielektrizitätskonstanten. Sie wurden bei der späteren Ausmessung der Dauererregungsverteilungen benutzt. Es sind dies die Phosphore:

Nr. S 11. 3 g CaS + 0,12 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  + 0,0006 g Cu; 10 Min. lang geglüht; D.-K. = 5,82.

Nr. S 12. 6 g CaS + 0,12 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  + 0,0006 g Cu; 10 Min. lang geglüht; D.-K. = 5,06.

Nr. S 13. 3 g SrS + 0,12 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  + 0,0006 g Cu; 20 Min. lang geglüht; D.-K. = 5,89.

## 2. Die Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante von Phosphoren durch Verlängerung der Glühdauer

Wie die Dauer des Glühens auf die Dielektrizitätskonstante der Phosphore einwirkt, zeigen die im folgenden zu beschreibenden Versuche.<sup>1)</sup> Es wurde in mehreren Versuchsreihen jedesmal so viel Grundmaterial, Zusatz und Schwermetall miteinander gemischt, daß die Menge zur Herstellung von fünf Phosphoren reichte. Dann wurden die einzelnen Proben nacheinander bei einer bestimmten festgehaltenen Temperatur in einem elektrischen Röhrenofen verschieden lang geglüht und die Dielektrizitätskonstanten der einzelnen Proben bestimmt. Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe zeigt die Tab. 8. Die Zusammensetzung der Phosphore dieser Reihe war: 2 g  $\text{SrS}$  + 0,2 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  + 0,00027 g Cu. Die Temperatur im elektrischen Ofen betrug  $1000^\circ \text{C}$ .

Die in der Tab. 8 und in den folgenden Tab. 9 und 10 angegebenen Glühdauern sind von dem Zeitpunkte ab gerechnet, an dem die ganze Masse des Phosphors im Innern des Tiegels die verlangte Temperatur des Ofens angenommen hat. Die Zeit, die vom Einsetzen des Tiegels in den Ofen bis zu diesem Zeitpunkte verstrich, die sogenannte Anglühzeit, wurde mehrmals durch besondere Versuche bestimmt und zu drei bis vier Minuten gefunden.

Tabelle 8

Nr. d. Phosphors	Glühdauer Min.	D.-K.
S 14	10	7,85
S 15	20	7,72
S 16	30	6,35
S 17	40	6,46
S 18	60	4,80

Um Metallverluste durch Verdampfung auszuschließen, wurden bei der zweiten Versuchsreihe mit der Glühdauer wachsende Metallmengen dem Grundmaterial hinzugefügt. Die Phosphore dieser Reihe hatten die folgende Zusammensetzung:

1) Die Herstellung der zu diesen Versuchen verwendeten Phosphore, die Messung ihrer Dielektrizitätskonstanten und die Ermittlung ihrer Dauererregungsverteilungen hat Herr Dr. H. Steyer unter meiner Leitung ausgeführt. Es sei ihm auch an dieser Stelle dafür bestens gedankt.

2 g CaS + 0,2 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  + der in der Tab. 9 angegebenen Kupfermenge. Die Temperatur im elektrischen Ofen war  $1000^\circ\text{C}$ . Die Tab. 9 zeigt die Ergebnisse der Dielektrizitätskonstantenmessung.

Tabelle 9

Nr. d. Phosphors	Kupfer- menge	Glühdauer Min.	D.-K.
S 19	0,00018 g	5	6,24
S 20	0,00024 g	10	6,07
S 21	0,0003 g	15	5,91
S 22	0,0003 g	20	5,81
S 23	0,0003 g	30	5,46

Eine dritte Versuchsreihe zeigte die in der Tab. 10 angegebenen Ergebnisse. Die Zusammensetzung der Phosphore war: 2 g SrS + 0,2 g NaF + 0,0003 g Cu. Die Temperatur im elektrischen Ofen betrug  $800^\circ\text{C}$ .

Tabelle 10

Nr. d. Phosphors	Glühdauer Min.	D.-K.
S 24	5	8,46
S 25	10	7,16
S 26	15	6,24
S 27	20	5,76
S 28	30	5,59

Die drei Versuchsreihen ergeben übereinstimmend die Tatsache, daß eine Verlängerung der Glühdauer die Dielektrizitätskonstante der CaSCu- und der SrSCu-Phosphore wesentlich verkleinert. Erhöhung der Glühtemperatur (vgl. C, 1) und Verlängerung der Glühdauer wirken also im gleichen Sinne. Ob der Einfluß dieser beiden Faktoren auf die Dielektrizitätskonstante in gleicher Weise auch bei Phosphoren anderer Zusammensetzung, wie die hier benutzten, vorhanden ist, ist nicht weiter untersucht worden.

### 3. Die absoluten Dauererregungsverteilungen der Kupferbanden

Die Dauererregungsverteilungen der Banden aller in den Abschnitten C, 1 und C, 2 beschriebenen Phosphore wurden ermittelt und auf absolute Wellenlängen umgerechnet. Die



Tab. 11 enthält die Ergebnisse. Sie zeigt die absoluten Wellenlängen der  $d$ -Stellen für die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Bande des Kupfers. Die einzelnen Phosphore sind nach kleiner werdenden Dielektrizitätskonstanten angeordnet, um die im Abschnitt A, 4 besprochenen und in der Fig. 1 dargestellten Verhältnisse über

Tabelle 11

Nr. des Phosphors	D.-K.	Absolute Wellenlängen in $\mu\mu$ $\alpha$ -Bande					Absolute Wellenlängen in $\mu\mu$ $\beta$ -Bande					Abs. Wellenlängen in $\mu\mu$ $\gamma$ -Bande		
S 2	9,41	79	98	119	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S 5	9,38	74	101	120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S 3	9,27	79	99	118	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S 4	9,10	76	99	120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S 1	8,75	77	98	121	146	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S 24	8,46	—	101	123	—	—	113	137	—	—	—	—	—	—
S 14	7,85	—	—	120	146	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S 15	7,72	—	100	—	—	—	—	132	—	—	—	—	150	—
S 25	7,16	—	103	119	—	—	—	138	—	—	—	—	—	—
S 9	6,80	—	—	121	—	—	92	114	136	—	—	—	—	—
S 10	6,68	—	—	—	—	—	92	114	136	—	—	—	—	—
S 8	6,61	—	—	—	—	—	91	115	136	—	—	—	—	—
S 7	6,50	—	—	—	—	—	92	115	137	—	—	—	—	—
S 17	6,46	—	100	122	—	—	—	136	—	—	—	—	153	—
S 6	6,38	—	—	—	—	—	91	—	137	—	117	—	—	—
S 16	6,35	—	—	122	148	—	—	114	135	160	—	—	—	—
S 19	6,24	—	—	—	—	—	—	113	132	—	—	—	153	—
S 26	6,24	—	—	—	—	—	—	114	136	—	—	—	—	—
S 20	6,07	—	—	—	—	—	—	115	137	163	—	—	—	—
S 21	5,91	—	—	—	—	—	—	114	136	162	—	—	—	—
S 13	5,89	—	—	121	146	—	—	114	—	—	—	—	—	—
S 11	5,82	—	—	—	—	174	—	—	137	—	185	—	—	—
S 22	5,81	—	—	—	—	—	—	—	135	161	—	—	—	—
S 27	5,76	—	—	122	146	—	—	112	—	—	—	—	—	—
S 28	5,59	—	—	—	148	172	—	—	133	—	—	—	—	—
S 23	5,46	—	—	121	—	173	—	112	137	—	—	—	—	—
S 12	5,06	—	—	—	146	173	—	—	—	—	—	—	—	—
S 18	4,80	—	—	124	—	—	—	—	—	183	—	—	152	—
Mittelwerte d. $\lambda_0$ :		77	100	121	146	173	92	114	136	161	184	117	—	152
		$\alpha$ -Bande					$\beta$ -Bande					$\gamma$ -Bande		

die Möglichkeit des Auftretens kurzwelliger oder langwelliger  $d$ -Stellen deutlich zu machen. Am Fuße der Tab. 11 sind die Mittelwerte der absoluten Wellenlängen für die drei Kupferbanden ausgerechnet. Man findet für die  $\alpha$ -Bande:

$$\lambda_0 = 77, 100, 121, 146, 173 \mu\mu.$$

Die spektrale Anordnung dieser  $d$ -Stellen stimmt mit denen der 2. Bandenart überein (vgl. Tab. 1).



Für die  $\beta$ -Bande:

$$\lambda_0 = 92, 114, 136, 161, 184 \mu.$$

Ihre spektrale Lage stimmt mit den  $d$ -Stellen der 4. Bandenart überein. Die langwellige  $d$ -Stelle bei  $184 \mu$  ist neu gefunden.

Endlich für die  $\gamma$ -Bande

$$\lambda_0 = 117 \text{ und } 152 \mu$$

in Übereinstimmung mit absoluten Wellenlängen der fünften Bandenart.

An neuen Tatsachen sind im Abschnitt C gefunden worden:

a) Durch Erhöhung der Glühtemperatur und Verlängerung der Glühdauer bei der Bereitung der  $\text{CaSCu}$ - und  $\text{SrSCu}$ -Phosphore werden ihre Dielektrizitätskonstanten verkleinert.

b) Das bevorzugte Auftreten bestimmter Bandenarten eines wirksamen Metalls hängt mit der Größe der Dielektrizitätskonstante des Phosphors zusammen.

c) Die vierte Bandenart besitzt eine langwellige absolute  $d$ -Stelle bei  $184 \mu$ .

#### **D. Die Absorptionskantenserien aller bekannten Bandenarten der Erdalkaliphosphore**

##### **1. Übersicht über die bis jetzt gefundenen Absorptionskantenserien**

Die Untersuchungen der Abschnitte B und C lieferten neues Beobachtungsmaterial für die Bandenarten und Absorptionskantenserien der Sulfidphosphore. Die hierbei gefundenen Werte für die absoluten Wellenlängen der  $d$ -Stellen einer jeden Bandenart sind mit den früher gefundenen und in der Tab. 1 aufgeführten Werten zu Mittelwerten vereinigt und in der Tab. 12 nach dem derzeitigen Stande der Beobachtung zusammengestellt. Hinzugefügt sind in der Tab. 12 auch die Absorptionskantenserien der Oxyd- und Selenidphosphore, deren absolute Wellenlängen einer früheren Untersuchung<sup>1)</sup> entnommen sind.

In der Zusammenstellung der Banden der Sulfidphosphore, die zu den einzelnen Bandenarten gehören (Spalte 2 der Tab. 12) sind einige Banden mit einem Stern bezeichnet, wie  $\text{Ni } \alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  und  $\text{Mn } \beta$ . Von diesen Banden sind nur einige Dauererregungsstellen ohne die Dielektrizitätskonstanten der be-

1) F. Schmidt, a. a. O., S. 725. Tab. 5. 1921.

Tabelle 12  
Bandenarten und Absorptionskantenserien der Erdalkaliphosphore  
nach dem Stande der Beobachtung vom Jahre 1927

Banden- art	Sulfidphosphore		Oxydphosphore		Selenidphosphore	
	Banden, bei denen die Serie beob. wurde	Wellenlängen in $\mu\mu$	Banden, bei denen die Serie beob. wurde	Wellenlängen in $\mu\mu$	Banden, bei denen die Serie beob. wurde	Wellenlängen in $\mu\mu$
I.	Bi $\alpha$ , Ni $\beta^*$ , Mn $\beta^*$	77    113    147	Bi $\alpha$	106    142	—	—
II.	Cu $\alpha$ , Mn $\alpha$ , Zn $\alpha$ , Pb $\beta$ , Ag $\beta$ , Bi $\beta$ , Ni $\alpha^*$	77,5    99    121    146    173,5	Cu $\alpha$ , Pb $\beta$ , Mn $\alpha$	80    100    123    147	Zn $\alpha$ , Bi $\beta$	122    145
III.	Pb $\alpha$ , Ag $\alpha$	70    86    104    124    147	Pb $\alpha$	103    125    146	Pb $\alpha$	142
IV.	Cu $\beta$ , Ni $\gamma^*$	78    93    113    136    160    184	Cu $\beta$	97    —    134	—	—
V.	Cu $\gamma$ , Ag $\gamma$ , Pb $\gamma$ , Zn $\delta$	87    100    118    136    154	Cu $\gamma$ , Pb $\gamma$	100    119    137    154	—	—

treffenden Phosphore und daher nicht die absoluten Dauererregungsstellen bisher bestimmt worden. Man kann aber auch unmittelbar aus den gemessenen sichtbaren Dauererregungsstellen angeben, zu welcher Art diese Banden gehören, und zwar auf folgende Weise: Für  $\text{CaSn}\beta$  sind die Wellenlängen  $360\mu$  und  $250\mu$  gemessen worden.<sup>1)</sup> Gehört der Phosphor der ersten Bandenart an, so muß das Verhältnis  $360:250 = 1,44$  der Wellenlängen dieser Dauererregungsstellen übereinstimmen mit dem Verhältnis der absoluten Wellenlängen der entsprechenden (durch eine angenäherte Dielektrizitätskonstante aufsuchbaren) Dauererregungsstellen von  $\text{Bi}\alpha$  (vgl. Tab. 12)  $113:77 = 1,46$ . Die Übereinstimmung der beiden Verhältniszahlen zeigt, daß damit  $\text{Ni}\beta$  ebenfalls in die erste Bandenart gehört. Dasselbe läßt sich auch für  $\text{CaMn}\beta$  nachweisen. Für die  $\text{CaSn}\gamma$ -Bande sind Dauererregungsstellen bei  $385\mu$  und  $320\mu$  gemessen, und es ist  $385:320 = 1,20$ , während die absoluten Wellenlängen der vierten Bandenart (vgl. Tab. 12)  $113:93 = 1,21$  geben. Die  $\text{Ni}\gamma$ -Bande gehört also zur vierten Bandenart. Auf ähnliche Weise läßt sich die  $\text{Ni}\alpha$ -Bande in die zweite Bandenart einordnen. Diese hier vielleicht etwas unsicher erscheinenden Einordnungen der Nickelbanden und der  $\text{Mn}\beta$ -Bande in die einzelnen Bandenarten erhalten eine wesentliche Stütze durch die Untersuchungen über das magnetische Verhalten der betreffenden Phosphore<sup>2)</sup>, welches gleiche Wertigkeit der Banden festzustellen erlaubte, die in die gleiche Art gehören.<sup>3)</sup>

Ein Vergleich der Absorptionskantenserien jeder Bandenart der Sulfidphosphore mit denen der Oxydphosphore zeigt, daß beide Phosphorgattungen wohl gleichartige Absorptionskantenserien aufweisen, daß jedoch die spektralen Lagen ihrer Glieder mehr oder minder viel gegeneinander verschoben sind.

1) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., Tafel. 1904.

2) E. Rupp, Ann. d. Phys. 78, S. 518 u. 524. 1925.

3) Durch ein ähnliches Verfahren wie bei den Nickelbanden könnten auch die Banden des Antimon, deren Dauererregungsverteilungen schon von den Herren Lenard und Klatt gemessen worden sind, in die einzelnen Bandenarten eingeordnet werden. Ich habe unterlassen, dies hier zu tun, da eine besondere Untersuchung über diese Banden im Radiologischen Institut im Gange ist. (Dissertation Ilse Marie Schaper.)

## 2. Bestimmung der Serienformeln und Zeichnung der Serien

Man kann aus den in der Tab. 12 aufgezeichneten Wellenlängen der Glieder der Absorptionskantenserien jeder Bandenart und Phosphorgattung leicht nach einem schon früher beschriebenen Verfahren<sup>1)</sup> die Konstante  $K$  der Gleichung  $\nu_n = K \cdot 1/n^2$  (vgl. Abschnitt A, 3) für jede Serie berechnen und gleichzeitig diejenigen ganzen Zahlen  $n$  bestimmen, die für die beobachteten absoluten Wellenlängen der einzelnen Serienglieder gelten. Das Verfahren besteht darin, daß man einfach diejenige Folge der ganzen Zahlen ( $n$ ) sucht, für die  $n^2 \nu$  konstant wird. Tut man dies, so erhält man für die folgenden Serienformeln für jede Bandenart in den drei Phosphorgattungen.

### a) Sulfidphosphore.

Für die *erste* Bandenart:

$$\nu = 130 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 6, 7, 8 \text{ beobachtet}).$$

Für die *zweite* Bandenart:

$$\nu = 248 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 8, 9, 10, 11, 12 \text{ beobachtet}).$$

Für die *dritte* Bandenart:

$$\nu = 348,5 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 9, 10, 11, 12, 13 \text{ beobachtet}).$$

Für die *vierte* Bandenart:

$$\nu = 318 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 9, 10, 11, 12, 13 \text{ und } 14 \text{ beobachtet}).$$

Für die *fünfte* Bandenart läßt sich nach dem oben geschilderten Verfahren eine Konstanz der  $n^2 \nu$  für eine bestimmte Zahlenfolge *nicht* erreichen. Was kann die Ursache für dieses Versagen der bei den anderen Bandenarten gut bewährten Serienformel sein? Zur Aufklärung ist es nötig, sich die Eigenschaften der in der fünften Bandenart vereinigten Banden näher anzusehen. Zu ihr gehören in der Hauptsache die  $\gamma$ -Banden der Metalle Cu, Pb und Ag.

Was das *Erscheinen dieser Banden bei verschiedenen Temperaturen* anlangt, so finden die Herren Lenard und Klatt<sup>2)</sup>, daß die  $\gamma$ -Bande des Kupfers im CaS (Schwerpunkt bei etwa  $620 \mu\mu$ ) und im SrS (Schwerpunkt bei etwa  $610 \mu\mu$ ) sowohl in der Kälte ( $-180^\circ \text{C}$ ) als auch in der Hitze ( $+200^\circ \text{C}$ )

1) F. Schmidt, a. a. O., S. 378 u. Tab. 10. 1924.

2) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 430 u. 437. 1904.

vergrößerte Intensität annimmt. Das gleiche gilt für die  $\gamma$ -Bande des Bleies im CaS (Schwerpunkt bei etwa  $600\mu$ ) und für die  $\gamma$ -Bande des Silbers im SrS (Schwerpunkt bei etwa  $620\mu$ ).<sup>1)</sup> Auch im ZnS zeigt die  $\gamma$ -Bande des Kupfers (Schwerpunkt bei etwa  $560\mu$ ) vollkommen analoge Temperatureigenschaften wie in den Erdalkalisulfiden.<sup>2)</sup> Die vergrößerte Intensität der  $\gamma$ -Banden sowohl in der Kälte, als auch in der Hitze läßt vermuten, daß es sich nicht um eine Bande am langwelligen Ende des sichtbaren Spektrums handelt, sondern daß deren zwei vorhanden sind, von denen die eine bei hohen Temperaturen, die andere bei tiefen Temperaturen am besten sichtbar wird. In der Tat konnte Hr. Tomaschek<sup>3)</sup> bei der roten Emission des Kupfers im ZnS zwei Banden unterscheiden, eine  $\gamma$ -Bande bei  $570\mu$ , die von  $-180^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $+200^{\circ}\text{C}$  im Nachleuchten sichtbar ist, und eine  $\delta$ -Bande bei  $600\mu$ , die nur bei tiefen Temperaturen ( $-60^{\circ}$  bis  $-170^{\circ}\text{C}$ ) im Spektrum erscheint.

Was die Dauererregungsverteilungen dieser  $\gamma$ -Banden anlangt, so haben die Herren Lenard und Klatt<sup>4)</sup> bei den  $\gamma$ -Banden des Kupfers und des Bleies zunächst nur je eine Dauererregungsstelle beobachtet. Hr. Lenard<sup>5)</sup> hat dann später für die  $\gamma$ -Banden des Kupfers im CaS drei  $d$ -Stellen aufgefunden, deren absolute Wellenlängen mit denjenigen der Tab. 12 ungefähr übereinstimmen. Fr. Gerard<sup>6)</sup>, die die Emissionen des Kupfers in den Erdalkalisulfiden besonders eingehend untersuchte, fand für die  $\gamma$ -Bande des Kupfers fünf  $d$ -Stellen mit nahezu den gleichen absoluten Wellenlängen, wie sie in Tab. 12 für die fünfte Bandenart aufgeführt sind. Auch Cu-Mn-Mischphosphore<sup>7)</sup> zeigten dieselben absoluten  $d$ -Stellen für die  $\gamma$ -Bande des Kupfers. In der vorliegenden Untersuchung aber wurden bei der  $\gamma$ -Bande des Silbers nur drei absolute  $d$ -Stellen (vgl. Tab. 6) bei  $154$ ,  $118$  und  $87\mu$ , bei der  $\gamma$ -Bande des Kupfers in der Hitze deren zwei bei  $152$  und  $117\mu$  beobachtet. In den letzteren beiden Fällen sind

1) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., S. 433 u. 443. 1904.

2) P. Lenard, a. a. O., S. 653. 1910.

3) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65. S. 203. 1921.

4) P. Lenard und V. Klatt, a. a. O., Tafel. 1904.

5) P. Lenard, a. a. O., S. 660. 1910.

6) K. Gerard, Diss. Heidelberg 1921, gedruckt 1925. S. 65. Tab. 13.

7) F. Schmidt, a. a. O., S. 376, Tab. 8. 1924.

absolute  $d$ -Stellen zu einer Verteilung vereinigt, die man aus der bisher beobachteten Verteilung der  $\gamma$ -Banden erhält, wenn man eine  $d$ -Stelle nicht mit der nächstfolgenden, sondern mit der übernächsten im Spektrum zusammenfaßt. Man hat auch hier den Eindruck, als ob die  $\gamma$ -Emission der Phosphore in zwei Banden zerfalle, von denen die eine absolute  $d$ -Stellen bei 154, 118 und 87  $\mu\mu$ , die andere bei 136 und 100  $\mu\mu$  besitzt (vgl. Tab. 12).

Wenn man diese Trennung der  $\gamma$ -Emission der Phosphore in zwei Banden beibehält und auf jede ihrer Dauererregungs-

Tabelle 13

$\lambda_0$ $\mu\mu$	$\nu$ $\text{sec}^{-1} \cdot 10^{15}$	$n$	$n^2 \nu \cdot 10^{15}$	$n$	$n^2 \nu \cdot 10^{15}$	$n$	$n^2 \nu \cdot 10^{15}$
87	3,45	5	86,3	6	124,2	7	169
118	2,54	6	91,4	7	124,5	8	163
154	1,95	7	95,5	8	124,8	9	158

verteilungen die bekannte Serienformel  $\nu = K \cdot 1/n^2$  anwendet, erhält man das überraschende Ergebnis, daß jetzt die Konstanz der  $n^2 \nu$  für eine bestimmte Zahlenfolge in aller Strenge erfüllt ist. Die Tab. 13 zeigt die Konstanz der  $n^2 \nu$  für die absoluten  $d$ -Stellen 154, 118 und 87  $\mu\mu$  der einen Bande, und die Tab. 14 die Konstanz der  $n^2 \nu$  für die absoluten  $d$ -Stellen 136 und 100  $\mu\mu$  der anderen Bande.

Tabelle 14

$\lambda_0$ $\mu\mu$	$\nu$ $\text{sec}^{-1} \cdot 10^{15}$	$n$	$n^2 \nu \cdot 10^{15}$	$n$	$n^2 \nu \cdot 10^{15}$	$n$	$n^2 \nu \cdot 10^{15}$
100	3,00	5	75,0	6	108	7	147
136	2,21	6	79,6	7	108	8	141

Für die Absorptionskantenserie der einen  $\gamma$ -Bande, die vermutlich bei allen Temperaturen und besonders in der Hitze sichtbar wird, erhält man die Serienformel:

$$\nu = 124 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 6, 7, 8 \text{ beobachtet}).$$

Für die Absorptionskantenserie der zweiten Bande, die vermutlich am besten in der Kälte erscheint, erhält man die Serienformel:

$$\nu = 108 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 6, 7 \text{ beobachtet}).$$

Es ist somit aus der Beobachtung der Dauererregungsverteilungen der Banden der Phosphore eine neue *sechste* Bandenart erschlossen. Welche Banden zu dieser neuen Bandenart gehören, entzieht sich mangels genügender Anhaltspunkte zurzeit der Beurteilung.

Bei einem Vergleich der Konstanten  $K$  der Serienformeln der sechs Bandenarten fällt auf, daß die Konstante der fünften Bandenart (124) in einem einfachen zahlmäßigen Zusammenhang mit der Konstante der zweiten Bandenart (248) steht; sie unterscheiden sich beide nur durch den Faktor 2. Da die Konstante  $K$  die Bandenart und somit, wie im Abschnitt A, 2 dargestellt, die Bindungsart des leuchtfähigen Metallatoms in den Phosphoreszenzzentren charakterisiert, läßt obige einfache Beziehung auch auf einen einfachen Zusammenhang in der Bindungsart der Metallatome in den Zentren der zweiten und fünften Bandenart schließen. Die zweite Bandenart enthält vorzugsweise die *Hauptbanden* der Metalle (z. B. Cu  $\alpha$ ), der fünften Bandenart schreiben wir die *Hitzebanden* derselben Metalle zu (z. B. Cu  $\gamma$ ). Es ist daher *in den Dauererregungsverteilungen ein einfacher Zusammenhang zwischen den Hauptbanden und den Hitzebanden ersichtlich*. Ein Zusammenhang, wenn auch ganz anderer Art, zwischen den Hauptbanden und den Hitzebanden der Phosphore ist auch schon von Herrn Lenard<sup>1)</sup> festgestellt worden. Er findet, daß die Gipfel der Ausleuchtungsverteilung der Hitzebanden mit den Gipfeln der Tilgungsverteilung der zugehörigen Hauptbanden übereinstimmen.

#### b) Oxydphosphore.

Für die *erste* Bandenart:

$$\nu = 103 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 6 \text{ u. } 7 \text{ beobachtet}).$$

Für die *zweite* Bandenart:

$$\nu = 248 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 8, 9, 10 \text{ u. } 11 \text{ beobachtet}).$$

Für die *dritte* Bandenart:

$$\nu = 293 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 10, 11 \text{ u. } 12 \text{ beobachtet}).$$

1) P. Lenard, Heidelberger Akad. d. Wiss. A. 8. S. 74. 1918.



Für die *vierte* Bandenart:

$$\nu = 316 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 10 \text{ u. } 12 \text{ beobachtet}).$$

Für die *fünfte* Bandenart:

$$\nu = 124 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 7 \text{ u. } 8 \text{ beobachtet}).$$

Für die *sechste* Bandenart:

$$\nu = 108 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 6 \text{ u. } 7 \text{ beobachtet}).$$

Auch für die Oxydphosphore ist eine Trennung der bisher beobachteten Absorptionskantenserie der fünften Bandenart in zwei Serien am Platze, da die beobachteten absoluten  $d$ -Stellen der fünften Bandenart bei den Oxydphosphoren fast die gleiche Lage im Spektrum haben, wie die der fünften Art bei den Sulfidphosphoren.

c) *Selenidphosphore.*

Für die *zweite* Bandenart:

$$\nu = 297 \cdot 10^{15} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (n = 11 \text{ u. } 12 \text{ beobachtet}).$$

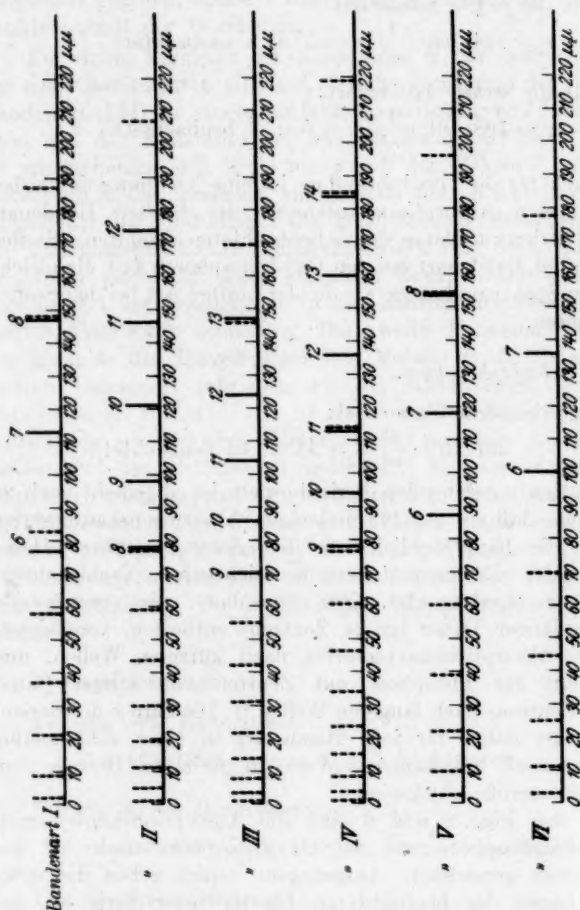
Zu den vorstehenden Serienformeln ist allgemein noch zu bemerken, daß sie nur für diejenigen Absorptionskantenserien gelten, die hauptsächlich aus den *Zentren mittlerer Dauer* umfassenden Erregungsstellen des sichtbaren Nachleuchtens erschlossen worden sind. Für Phosphore, die vorzugsweise Zentren langer Dauer (große Zentren) enthalten, verschieben sich die Absorptionskantenserien nach kürzeren Wellen, und umgekehrt für Phosphore mit Zentren von kurzer Dauer (kleine Zentren) nach längeren Wellen.<sup>1)</sup> Die Zahl  $k$  der Serienformeln ist daher für jede Bandenart in einer zahlenmäßig bis jetzt noch unbekannten Weise in geringem Betrage von der Zentrengröße abhängig.

In den Figg. 2 und 3 sind die Absorptionskantenserien der Sulfidphosphore und der Oxydphosphore nach Art der Linienserien gezeichnet. Ausgezogene Linien geben die spektralen Lagen der beobachteten Glieder jeder Serie an, gestrichelte Linien die Lagen der nach den Serienformeln be-

1) P. Lenard, Heidelberg Akad. d. Wiss. A 8 S. 29. 1918 und E. Rupp, Ann. d. Phys. 72. S. 109. 1923.



rechneten Glieder. Alle Serienglieder sind nach den kurzen Wellenlängen hin bis zur Seriengrenze eingetragen; nach den langen Wellen hin ist jeweils nur ein Glied der Serie, das länger-

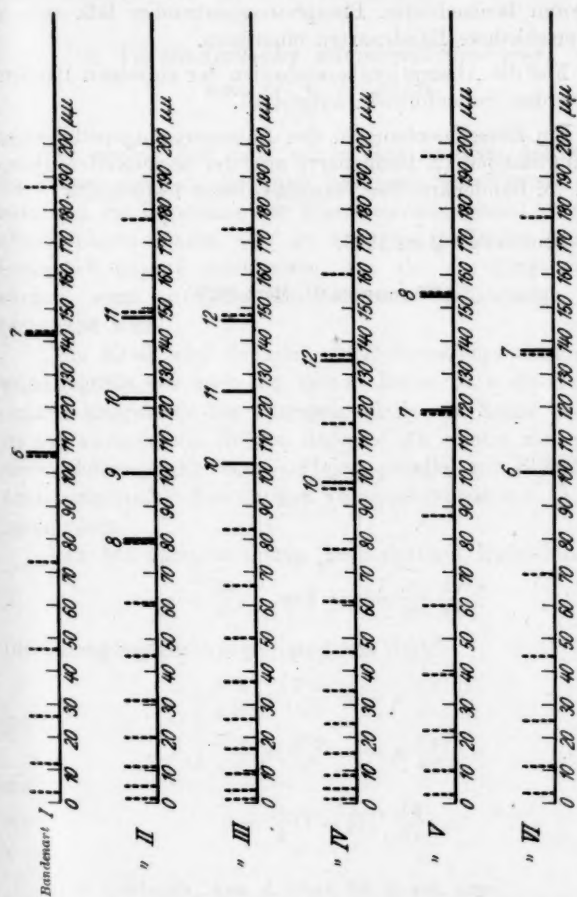


Absorptionskantenserien der Sulfidphosphore

Fig. 2

wellig ist, als das längstwellig beobachtete, nach der Formel berechnet und eingetragen. Man sieht aus den Figuren, daß die nach den Formeln berechneten und die beobachteten Serien-

glieder im großen und ganzen übereinstimmen. Nur bei den kurzwelligst beobachteten Gliedern sind mehr oder minder starke Abweichungen in den spektralen Lagen vorhanden.



Absorptionskantenserien der Oxydphosphore  
Fig. 3

Dies liegt daran, daß diese Glieder bei Aufstellung der Formeln unberücksichtigt geblieben sind, weil ihre Beobachtung an dem kurzwelligen Ende des erregenden Spektrums (etwa 200  $\mu\mu$  beim Mg-Wasserfunken) bisher noch recht unsicher ist.

Kurz zusammengefaßt enthält der Abschnitt D das Folgende:

a) Der größte Teil der bisher bei den Sulfid- und Oxydphosphoren beobachteten Phosphoreszenzbanden läßt sich in sechs verschiedene Bandenarten einordnen.

b) Für die Absorptionskantenserien der einzelnen Bandenarten werden Serienformeln aufgestellt.

c) Ein Zusammenhang in den Dauererregungsverteilungen der Hauptbanden (2. Bandenart) und der sogenannten Hitzebanden (5. Bandenart) der Phosphore wird festgestellt.

Heidelberg, März 1927.

(Eingegangen 31. März 1927.)

#### 4. Veränderliche Elementarladung; von G. v. Gleich

Vor einiger Zeit habe ich in den Annalen der Physik<sup>1)</sup> die Folgen erörtert, die unter bestimmt formulierten Voraussetzungen die Hypothese der *Massenveränderlichkeit* im Sonnensystem haben müßte. Es ist zunächst vielleicht nicht ohne Interesse<sup>2)</sup> darauf hinzuweisen, wie sich die Dinge gestalten würden, wenn an Stelle der dortigen Voraussetzung II. angenommen wird:

„Die Kraft wird definiert als Differentialquotient der Bewegungsgröße  $m v$  nach der Zeit  $t$ . Dabei ist  $v$  die Geschwindigkeits-Komponente des Planeten relativ zur Sonne oder, was bis auf unmerkliche Größen dasselbe ist, relativ zum gemeinsamen Schwerpunkt Sonne-Planet parallel zur Richtung der Anziehungskraft.“ Die übrigen Voraussetzungen a. a. O. bleiben unverändert.

Man hat dann zu setzen (nach dortiger Bezeichnung)

$$(1) \quad v = \frac{dr}{dt} \quad \text{und} \quad \xi = \frac{1}{c^2} \frac{dr^2}{dt^2}.$$

Die Bewegungsgleichungen sind wie dort<sup>3)</sup>

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{k^2 x}{r^3} = -\mu \frac{dx}{dt} \\ \frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{k^2 y}{r^3} = -\mu \frac{dy}{dt} \end{cases}$$

mit

$$(3) \quad \mu = \frac{1}{2} (1 - \xi)^{-1} \frac{d\xi}{dt}.$$

1) G. v. Gleich, Ann. d. Phys. 78. S. 498. 1925.

2) Das Galileische Grundgesetz, wonach die Kraft  $K = m \frac{dv}{dt}$  ist, setzte nämlich ursprünglich voraus, daß der Kraftvektor und der Geschwindigkeitsvektor dieselbe Richtung haben müßten.

3) G. v. Gleich, a. a. O. S. 500. Formel (3).

Am einfachsten ist es, die dortige zweite Methode (a. a. O. S. 503) anzuwenden. Es ist aber jetzt

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{2}{c^2} \frac{dr}{dt} \frac{d^2 r}{dt^2},$$

d. h. in der notwendigen und hinreichenden Näherung analog wie dort

$$(4) \quad \mu = \frac{e^2 k^2}{c^2 r^2 \sqrt{p}} \sin w \cdot \cos w,$$

worin  $w$  die wahre Anomalie des Planeten bedeutet, insofern man die positive  $x$ -Achse nach dem Perihel hin wählt. Setzt man (4) in die Komponenten der störenden Kraft

$$(5) \quad R = -\mu \frac{dr}{dt} \quad \text{und} \quad S = -\mu r \frac{dw}{dt}$$

ein, so erhält man durch einfache Rechnung als Störungsformel für das Perihel  $\omega$

$$(6) \quad \frac{d\omega}{dw} = -2e \frac{k^2}{c^2 p} (\cos w - \cos^3 w).$$

Dies entspricht einer kleinen, fast unmerklichen periodischen Störung des Perihels, aber keiner säkularen. Denn die Integration von (6) zwischen 0 und  $2\pi$  gibt Null.

Ob indessen die Annahme III des früheren Aufsatzes<sup>1)</sup> der Wirklichkeit entspricht, ob also in der Tat auch im Sonnensystem, im Gravitationsfelde die bekannte Beziehung

$$(7) \quad m = m_0 (1 - \beta^2)^{-1/2} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{v}{c}$$

gilt, was ziemlich allgemein angenommen wird, das wissen wir keineswegs mit voller Sicherheit.

Die bekannte Hasenöhrsche Formel für die Energie

$$(8) \quad E = Mc^2$$

( $M$  Masse,  $c$  Lichtgeschwindigkeit)

war ja zunächst nur für das Lichtquant aufgestellt. Daß sie für sämtliche Arten der Energie gelten soll, ist eigentlich nur eine, wenn auch sehr bestechende Hypothese, die zunächst nur für Fälle innerhalb der Elektrodynamik angenommen wurde, d. h. da, wo es sich um bewegte elektrisch geladene Massen ( $\alpha$ -Strahlen) oder freie Elementarladungen ( $\beta$ -Strahlen) handelt.

1) a. a. O. S. 499.

Ob sie aber auch in allen anderen Fällen — nicht geladene Körper —, wenn die Geschwindigkeit nicht gleich der Lichtgeschwindigkeit  $c$  ist und auch wenn elektrodynamische oder Lichtwirkungen gar nicht in Frage kommen, anwendbar bleibt, das müßte erst durch einwandfreie Versuche bewiesen werden. Sie dürften allerdings wegen der Kleinheit des Effekts praktisch versagen. Es ist aber an und für sich recht unwahrscheinlich, daß z. B. im Ausdruck der Energie eines Geschosses die Lichtgeschwindigkeit, wenn auch nur in den Gliedern höherer Ordnung, als Parameter auftreten sollte.

Das Experiment, und auf dieses allein muß es schließlich ankommen, verbürgt lediglich den Quotienten  $e/m$  als eine wohl definierte Funktion der Translationsgeschwindigkeit  $v$  des Elektrons. Es darf als erwiesen gelten, daß der Ausdruck

$$(9) \quad \frac{e}{m} = \left(\frac{e}{m}\right)_0 \sqrt{1 - \beta^2},$$

worin  $\left(\frac{e}{m}\right)_0$  der Wert von  $\frac{e}{m}$  für  $\beta = 0$  ist, die Beobachtungen mit der bisher erreichbaren Genauigkeit vollkommen befriedigend darstellt.

Wohl nur deshalb, weil man bei nicht bewegten oder bei langsam bewegten geladenen Körpern  $e$  immer von demselben Betrage fand, hat man ohne weiteres der Elementarladung  $e$  absolute Konstanz zugeschrieben, wie man dies übrigens früher, ehe man schnell bewegte Elektronen kennen gelernt hatte, ohne den geringsten Zweifel der Masse  $m$  gegenüber getan hat.

Nun fragt sich, ob nicht die umgekehrte Hypothese<sup>1)</sup> Berechtigung hat: „Die Masse  $m$  des Elektrons ist konstant, dagegen ist seine Ladung, oder vielleicht genauer der Betrag der Wechselwirkung zwischen ihr und einem elektrischen oder einem magnetischen Felde, eine Funktion der Translationsgeschwindigkeit  $v$ “, d. h.

$$(10) \quad m = \text{const.}, \quad e = e_0 \sqrt{1 - \beta^2},$$

worin  $e_0$  die Elementarladung im Ruhezustande ist. Die Formel (10) würde, soweit ich es überblicke, dasselbe leisten

1) Von sehr geschätzter Seite erfahre ich nachträglich, daß die Alternative, ob  $e$  oder  $m$  veränderlich ist, auch in dem Lehrbuch von K. Hahn, Grundriß der Physik II, S. 279. 2. Aufl. 1924 angeschnitten wird.

wie (7) und dürfte den Beobachtungen schwerlich widersprechen. Eigentlich erscheint es verstandesmäßig einleuchtender, anzunehmen, daß für  $v \rightarrow c$  die Ladung oder „Quasi-Ladung“ nach der Null strebt, als die Annahme, daß in diesem Falle die Masse  $m$  nach Unendlich streben sollte. Denn ganz allgemein befriedigt ein Grenzübergang nach Null das Denkvermögen mehr als ein solcher nach dem sogenannten Unendlichen. An der atomistischen Theorie der Elektrizität würde dadurch nichts geändert. An sich ist es annehmbarer, daß schnelle Bewegung Ladung „verzehren“ oder doch irgendwie paralysieren könnte; statt daß sie Masse „vermehrten“, d. h. eigentlich neu schaffen sollte. Es ist logisch erträglicher, die Veränderlichkeit mit der Geschwindigkeit der elektrischen Ladung, statt der Masse zuzuschieben. Denn während man durch Jahrhunderte gewohnt war, die letztere als absolute Konstante anzusehen, dürfen wir doch wohl die elektrische Ladung letzten Endes als irgendeine verwickelte Bewegung (Rotation?) des Elektrons oder seiner noch weit kleineren Bestandteile auffassen, die durch die Translationsbewegung sehr wohl beeinflußt werden könnte. Daß wir mit dem Elektron noch lange nicht beim „Kleinsten“ angekommen sein dürften, scheint schon der Umstand zu beweisen, daß die Ausdehnung eines Atomkerns erheblich geringer ist als die eines Elektrons.

Nun hat schon 1888 Heaviside<sup>1)</sup> die Theorie aufgestellt, daß die elektrischen Kraftlinien eines bewegten geladenen Körpers sich mit zunehmender Bewegung immer mehr gegen diejenige Ebene hin häufen, die auf der Bewegungsrichtung senkrecht steht. Die Niveauflächen der Feldstärke des bewegten Körpers werden an Stelle von Kugeln immer mehr abgeplattete Rotationsellipsoide. Es ist unnötig darüber zu diskutieren, ob es sich dabei um eine absolute Realität, oder nur um ein „Als ob“ handelt<sup>2)</sup>, aber es liegt sehr nahe, in

1) O. Heaviside, Phil. Mag. 25 u. 26; ich zitiere nach dem sehr übersichtlichen Buche Franz Wolf, „Die schnell bewegten Elektronen“, 1925; vgl. indessen Enz. Math. Wiss. 5, 2. S. 174, wo auf Phil. Mag. 27. S. 324. 1889; Electr. Papers 2. S. 504 u. Electrom. Theory 1. S. 269 verwiesen ist.

2) Die Kraftlinien selbst sind ja ebenfalls eine Fiktion zur besseren Veranschaulichung.



dieser Theorie den Wahrheitsgehalt der verstandesmäßig recht wenig befriedigenden Theorie von der longitudinalen und der transversalen Masse zu erblicken. Die schnelle Bewegung eines geladenen Körpers würde danach die Ladung gewissermaßen polarisieren, d. h. irgendwie in eine solche Richtung bringen, daß wir ihre elektromagnetische Wirkung nur noch teilweise und bei  $v = c$  schließlich überhaupt nicht mehr nachweisen könnten. Bei dieser Hypothese braucht man auch nicht anzunehmen, daß die Ladung durch die Bewegung nach und nach „vernichtet“ wird. Denn das wäre durchaus unbefriedigend, da sie ja bei Verlangsamung und Aufhebung der Translationsbewegung automatisch wieder erscheint.

Man könnte daher auf den Ausweg verfallen, daß es eine „longitudinale Ladung  $e_l$  und eine „transversale Ladung“  $e_t$  gibt, aus denen die Gesamtladung  $e_0$  sich nach der trivialen aber plausibeln Gleichung

$$(11) \quad e_l^2 + e_t^2 = e_0^2$$

zusammensetzt, wobei  $e_l = e_0 \sqrt{1 - \beta^2}$  und vorauszusetzen wäre, daß  $e_t = e_0 \beta$  sich dem experimentellen Nachweis entzöge. Mit anderen Worten man hätte anzunehmen, daß für Ablenkungserscheinungen im elektrischen und im magnetischen Felde nur diejenigen Kraftlinien des bewegten Körpers in Betracht kämen, die außerhalb der senkrecht zur Bewegungsrichtung stehenden Ebene liegen. Würde  $\beta = 1$ , d. h.  $v = c$ , so würden sämtliche Kraftlinien in die genannte Ebene gedrängt, während sie für  $\beta = 0$  gleichmäßig auf alle Richtungen im Raume verteilt sind. Von  $\beta = 0$  bis  $\beta = 1$  nimmt die Zahl der „wirksamen“ Kraftlinien von 1 bis 0 ab. Würde  $\beta$  einem Sinus<sup>1)</sup> proportional sein, so wäre es denkbar, daß die Zahl der „wirksamen“ Kraftlinien dem entsprechenden Cosinus<sup>1)</sup> proportional wäre. Man hätte dann, wenn  $e$  die der Zahl der „wirksamen“ Kraftlinien entsprechende Ladung wäre,

$$(12) \quad e = e_0 \sqrt{1 - \beta^2}.$$

Diese Vorstellung erscheint mir befriedigender als eine solche, die den Ausdruck  $\sqrt{1 - \beta^2}$  im Nenner bedingt.

1) Diese beiden Funktionen sind die einfachsten und nächstliegenden, die den obigen Grenzbedingungen genügen.

Statt der Energieformel

$$(13) \quad E = m_0 c^2 \left[ \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right]$$

hätte man folgende:

$$(14) \quad E = m c^2 \left( \frac{e_0}{e} - 1 \right),$$

wogegen wohl kaum etwas einzuwenden wäre, denn sie besagt dasselbe wie (13), weil eben  $\frac{e_0}{e} = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$  ist. Nur ist jetzt  $m$  statt  $e$  die absolute Konstante. Die Formel (14) ist allerdings *nur* innerhalb der *Elektrodynamik* zu gebrauchen; für nicht geladene Körper ist sie sinnlos, aber für solche war ja auch (13) ursprünglich gar nicht bestimmt. Die Anwendung von (14) im Sonnensystem würde sich also von selbst verbieten, dagegen wäre im Coulombschen Feld (Atommodell)

I. die Anziehungskraft  $= f \frac{E e}{r^2}$ ,  $f$  Konstante,  $E$  Ladung des Kerns, der die Masse<sup>1)</sup>  $M$  hat,  $e$  Ladung des Elektrons, das die Masse  $m$  hat,  $r$  der Abstand beider voneinander. Weiter sei angenommen:

II. die Kraft sei gegeben durch den Differentialquotienten der Bewegungsgröße  $mv$  nach der Zeit  $t$ , wobei  $v$  die Geschwindigkeit des Elektrons *relativ* zu dem vorläufig als „ruhend“ angenommenen Kern ist. Dann ist  $E = E_0$  und wegen  $m = \text{const.}$ :

$$\frac{d}{dt}(mv) = -f \cdot \frac{E e}{r} = -f \frac{E_0 e_0}{r^2} \sqrt{1-\beta^2}$$

wenn

III. die Formeln (12) und (14) als Voraussetzung angenommen werden. Weiterhin folgt

$$(15) \quad \frac{d}{dt} \left( \frac{dx}{dt} \right) = \frac{d^2 x}{dt^2} = -k^2 \frac{x}{r^3} \left( 1 - \frac{1}{2} \beta^2 + \dots \right),$$

worin die konstante Größe  $k^2 = \frac{f}{m} E_0 e_0$  ist, aber natürlich nicht das Quadrat der Gausssschen Konstante des Sonnensystems, sondern das Analogon für das Atommodell bedeutet. Daraus folgen als Bewegungsgleichungen für das Elektron:

1) Sie spielt nur dann eine Rolle, wenn man auf die Bewegung des Kerns Rücksicht nimmt, was in erster Näherung überflüssig ist.

$$(16) \left\{ \begin{array}{l} \text{und analog} \\ \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{k^2 x}{r^3} = \frac{1}{2} \frac{k^2}{c^2} \frac{x v^2}{r^3} \\ \frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{k^2 y}{r^3} = \frac{1}{2} \frac{k^2}{c^2} \frac{y v^2}{r^3} \end{array} \right.$$

Das ist eine elliptische Bewegung mit ganz geringfügigen Störungen. Auf den rechten Seiten von (16) stehen die Komponenten der störenden Kraft  $X$  und  $Y$  parallel zu den Achsen. Man darf die  $X$ -Achse ins Perizentrum legen, dann ist, wenn  $w$  die wahre Anomalie des Elektrons ist,

$$x = r \cos w \quad y = r \sin w$$

und da  $k^2/c^2$  ein sehr kleiner Faktor ist, darf man in  $X$  und  $Y$  für  $v^2$  den bekannten elliptischen Wert  $k^2 \left( \frac{2}{r} - \frac{1}{a} \right)$  einsetzen.

Damit erhält man analog wie in dem eingangs zitierten Aufsatz

$$(17) \quad R = -\frac{1}{2} \frac{k^2}{c^2} \frac{k^2}{r^3} \left( \frac{2}{r} - \frac{1}{a} \right) S = 0$$

und als Formel für die Perizentrumsstörung

$$(18) \quad \frac{d\tilde{\omega}}{dw} = -\frac{1}{2} \frac{k^2}{c^2} \frac{1}{c} \left[ \frac{2}{p} (1 + e \cos w) - \frac{1}{a} \right] \cos w.$$

Dies gibt, zwischen 0 und  $2\pi$  integriert, als Betrag der Perizentrumsstörung für einen Umlauf

$$(19) \quad \Delta \tilde{\omega} = -\frac{k^2}{c^2} \frac{\pi}{p},$$

also mit umgekehrtem Vorzeichen genau denselben Betrag, den die bisherige Hypothese  $m = m_0 (1 - \beta^2)^{-1/2}$  lieferte<sup>1)</sup> und der auch für die Theorie der Feinstruktur der Spektrallinien von Hrn. Sommerfeld unbedingt nötig ist. Denn seine bekannte Feinstruktur-Konstante  $\alpha^2$ ) ist nichts anderes als der Ausdruck  $\frac{k}{c\sqrt{p}}$  in der hier gewählten Bezeichnung, worin  $k$  das Analogon der Gauss'schen Konstante für das Atommodell des Wasserstoffs ist. Der Betrag der Perizentrumsstörung ist, wie ich a. a. O. abgeleitet habe, genau

$$(20) \quad \Delta \tilde{\omega} = 2\pi \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \alpha^2}} - 1 \right)$$

1) Vgl. z. B. Ztschr. f. Phys. 36. S. 151. Formel (3).

2) Vgl. meine Ausführungen Ztschr. f. Phys. 36. S. 157 ff.

also unter Vernachlässigung von  $\alpha^4$  gleich  $\pi \alpha^2 = \frac{k^2}{c^2} \frac{\pi}{p}$ . Die Beziehung<sup>1)</sup> zwischen der *Aufspaltung* und der Perizentrumsbewegung des Elektrons im Wasserstoffatom ist

$$(21) \quad \Delta \nu \cong \frac{R}{2\pi} \cdot \Delta \omega,$$

worin  $R$  die Rydbergkonstante und  $\nu$  die Frequenz ist. Die kleinen Modifikationen, die für einen bewegten Kern erforderlich sind, ergeben sich sehr leicht; sie sind aber hier nicht von Belang. Der Zweck war lediglich der, zu zeigen, was die Hypothese der veränderlichen *Ladung* oder richtiger der veränderlichen elektrodynamischen *Wirkung* der Elementarladung für das Atommodell zur Folge haben müßte. Das Ergebnis ist, daß sie hier genau dasselbe leistet, wie die Hypothese von der Massenveränderlichkeit.

Ludwigsburg, 3. April 1927.

1) G. v. Gleich, a. a. O. S. 159. Formel (38). 1926. *Zusatz bei der Korrektur:* Da  $\Delta \nu$  eine kleine relative Größe ist, kann man schwer über das Vorzeichen von  $\Delta \nu$  etwas unbedingt sicheres aussagen. Auch ist ja die Bewegungsrichtung im Atommodell nur hypothetisch gegeben.

(Eingegangen 5. April 1927)

## 5. Schalldruck auf resonierende Körper; von W. Thomas

Von den ponderomotorischen Wirkungen der Schallwellen auf resonanzfähige Gebilde sind bisher von E. Waetzmann und seinen Schülern zwei Beispiele experimentell genauer untersucht worden<sup>1)</sup>, nämlich der Schalldruck auf eine Membran<sup>2)</sup> und einen Luftresonator<sup>3)</sup> in der Nähe der Resonanzstelle. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Waetzmann gebe ich im folgenden einen Versuch der Theorie dieser beiden Fälle.

### I. Schalldruck auf eine Membran

#### § 1

Die Grundlage der vorliegenden Rechnung bilden die hydrodynamischen Gleichungen, und zwar sei zunächst angenommen, daß die Geschwindigkeiten und Dichteänderungen des Mediums so klein seien, daß ihre Quadrate vernachlässigt werden können. Ferner möge es sich um einen reinen Schwingungsvorgang mit der Schwingungszahl  $\nu$  handeln, so daß alle Größen mit dem Faktor  $e^{2\pi i \nu t}$  behaftet sind. Existiert dann ein Geschwindigkeitspotential  $\Phi$ , durch das die Geschwindigkeit  $v$  durch die Gleichung

$$(1a) \quad v = \text{grad } \Phi$$

definiert ist, so ergeben bekanntlich die Eulerschen Gleichungen

$$(1b) \quad p - p_0 = - \varrho_0 \frac{\partial \Phi}{\partial t},$$

( $p$ : Druck;  $\varrho$ : Dichte;  $p_0, \varrho_0$ : die Normalwerte), während aus

1) E. Waetzmann, Moderne Probleme der Akustik, Phys. Ztschr. 26. S. 740. 1925. Neben einer Übersicht über dieses Gebiet sind hier auch weitere Literaturangaben zu finden.

2) Erwin Meyer, Ann. d. Phys. 71. S. 567, 1923.

3) Günter Hippe, Ann. d. Phys. 82. S. 161. 1927.

der Kontinuitätsgleichung die Schwingungsgleichung folgt, der das Geschwindigkeitspotential gehorcht:

$$(1c) \quad \Delta \Phi + k^2 \Phi = 0.$$

$$\left( k = \frac{2\pi\nu}{a} = \frac{2\pi}{\lambda}; a: \text{Schallgeschwindigkeit}; \lambda: \text{Wellenlänge} \right).$$

Hierbei ist auch die adiabatische Zustandsgleichung

$$p = p_0 \left( \frac{\varrho}{\varrho_0} \right)^\kappa$$

oder annähernd

$$(1d) \quad p - p_0 = a^2(\varrho - \varrho_0)$$

benutzt  $\left( \kappa = \frac{c_p}{c_v} = \text{Verhältnis der spezifischen Wärmen} \right)$ . Durch Gleichung (1c) und die Randbedingungen ist das Geschwindigkeitspotential bestimmt; aus (1a), (1b) und (1d) folgen dann unmittelbar die akustischen Größen.

Befinden sich im unendlichen Raume Körper oder Quellen, so ergibt die Helmholtzsche Erweiterung des Greenschen Satzes bekanntlich für das Geschwindigkeitspotential in einem beliebigen Punkte des Raumes

$$(2) \quad \Phi = -\frac{1}{4\pi} \int d\sigma \frac{\partial \Phi}{\partial n} \frac{e^{-ikr'}}{r'} + \frac{1}{4\pi} \int d\sigma \Phi \frac{\partial}{\partial n} \frac{e^{-ikr'}}{r'};$$

dabei sind die Integrale nur über die Oberflächen der Körper und über Flächen um die Quellen herum zu erstrecken, während die unendlich ferne Kugel keinen Beitrag liefert ( $r'$ : Entfernung des Aufpunktes von einem Oberflächenelement  $d\sigma$ ;  $n$ : die ins Medium weisende Normale).<sup>1)</sup>

## § 2. Modell der Schallquelle

Der Greensche Satz (2) gestattet eine näherungsweise Darstellung des Geschwindigkeitspotentials eines Telephons, das in den oben genannten Experimentalarbeiten als Schallquelle diente. Das zweite Glied in (2) lautet

$$-\frac{1}{4\pi} \int d\sigma \Phi \frac{1+ikr'}{r'} \frac{e^{-ikr'}}{r'} \frac{\partial r'}{\partial n}.$$

1) Eine ausführliche Darstellung der allgemeinen Fragen findet man in der grundlegenden Arbeit von Helmholtz: Theorie der Luftschwingungen in Röhren mit offenen Enden (1859). Ostwalds Klassiker Nr. 80.

Da  $\partial r' / \partial n$  von der Größenordnung 1 und  $\Phi$  von der Größenordnung  $\beta \frac{\partial \Phi}{\partial n}$  ( $\beta$ : Radius der Telefonmembran) ist, so ist dieses Glied klein gegen das erste:

$$-\frac{1}{4\pi} \int d\sigma \frac{\partial \Phi}{\partial n} \frac{e^{-ikr'}}{r'},$$

solange  $\beta/r'$  und  $k\beta$  klein gegen 1 sind, d. h. wenn die Dimensionen des Telefons klein genug gegenüber Wellenlänge und Aufpunktsabstand sind. Mache ich über die Schwingungsform der Telefonmembran noch die einfache Annahme, daß ihr Profil wie  $\left[1 - \frac{\bar{r}^2}{\beta^2}\right]^2$  verläuft ( $\bar{r}$ : Radiusvektor auf der Membran), während die maximale Amplitude mit  $A$  bezeichnet sei, so ergibt das Hauptglied des Greenschen Satzes in der gewollten Annäherung als Potential der Schallquelle

$$(3) \quad \begin{cases} \Phi_2 = \Re e \, 2\pi i \nu \frac{\beta^3 A}{12} \frac{e^{2\pi i \nu t - ikr_2}}{r_2} \\ \quad = -\frac{\pi \beta^3 A \nu}{6} \frac{\sin(2\pi \nu t - kr_2)}{r_2} \end{cases}$$

( $r_2$ : Entfernung von der Quelle). Ein Telefon wirkt also bei nicht zu hoher Frequenz in größeren Abständen wie eine „einfache Quelle“. Eine weitere Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse würde ein Rotationsellipsoid, von dem ein Teil der Oberfläche schwingt, als Modell der Schallquelle ergeben. Ich sehe davon ab, weil das Endresultat sehr unübersichtlich werden würde, während die hier benutzte Näherung bei weitgehender Unabhängigkeit von den speziellen Eigenschaften der Tonquelle bereits alles Wesentliche zeigen dürfte.

### § 3. Modell der Membran

Die Membran, die im Experiment als resonierender Körper diente, ersetze ich durch eine dünne starre Scheibe (Rotationsellipsoid mit verschwindend kleiner Achse), die quasielastisch an die Ruhelage, den Koordinatenanfangspunkt, gebunden ist. Da der Radius der Membran sehr klein gegen die Wellenlänge ist, so kann ich das Geschwindigkeitspotential der von ihr erzeugten Bewegung in ihrer unmittelbaren Nähe annähern durch dasjenige einer Scheibe in einem inkompressiblen Medium.  $\Phi_1$  ist also in der Umgebung der Scheibe durch die



Potentialgleichung  $\Delta \Phi_1 = 0$ , zusammen mit der Bestimmung, daß es im Unendlichen verschwinde, gegeben. In elliptischen Koordinaten

$x = \sqrt{b^2 + v^2} \sin \vartheta \cos \varphi$ ,  $y = \sqrt{b^2 + v^2} \sin \vartheta \sin \varphi$ ,  $z = v \cos \vartheta$   
( $b$ : Radius der Scheibe; für die Oberfläche derselben ist  $v = 0$ )  
ist, wenn ich noch Rotationssymmetrie um die  $z$ -Achse annehme,

$$\Delta \Phi_1 = \frac{\partial}{\partial v} \left[ (b^2 + v^2) \frac{\partial \Phi_1}{\partial v} \right] + \frac{\partial}{\partial \mu} \left[ (1 - \mu^2) \frac{\partial \Phi_1}{\partial \mu} \right] = 0$$

( $\mu = \cos \vartheta$ ), oder mit  $w = \frac{i}{b} v$ :

$$- \frac{\partial}{\partial w} \left[ (1 - w^2) \frac{\partial \Phi_1}{\partial w} \right] + \frac{\partial}{\partial \mu} \left[ (1 - \mu^2) \frac{\partial \Phi_1}{\partial \mu} \right] = 0.$$

Man kann nun  $\Phi_1$  als eine Summe von Produkten von Funktionen von  $v$  und  $\mu$  ansetzen:

$$(4) \quad \Phi_1 = 2\pi i v e^{2\pi i v t} \sum X_n V_n(v) P_n(\mu).$$

Die  $X_n$  sind vorläufig noch unbestimmte Koeffizienten, die  $P_n$  die gewöhnlichen Kugelfunktionen und die  $V_n$  die Kugelfunktionen 2. Art. Sie gehorchen den Differentialgleichungen

$$\frac{d}{d\mu} \left[ (1 - \mu^2) \frac{dP_n}{d\mu} \right] + n(n+1) P_n = 0,$$

$$\frac{d}{dw} \left[ (1 - w^2) \frac{dV_n}{dw} \right] + n(n+1) V_n = 0.$$

Hier sei nur das in der folgenden Näherungsrechnung benötigte  $V_1$  angeschrieben:

$$V_1(v) = 1 - \frac{v}{b} \operatorname{arctg} \frac{b}{v} \equiv 1 - \frac{\pi}{2} \frac{v}{b} + \frac{v}{b} \operatorname{arctg} \frac{v}{b}.$$

Der eben entwickelte Ausdruck für  $\Phi_1$  hat nur in der nahen Umgebung der Scheibe annähernde Gültigkeit; die analytische Fortsetzung für größere Entfernungen leistet der Greensche Satz. Setzt man nämlich in die Greensche Formel

$$\Phi_1 = - \frac{1}{4\pi} \int_{(\sigma_1)} d\sigma \frac{\partial \Phi_1}{\partial n} \frac{e^{-ikr'}}{r'} + \frac{1}{4\pi} \int_{(\sigma_1)} d\sigma \Phi_1 \frac{\partial}{\partial n} \frac{e^{-ikr'}}{r'}$$

den Näherungsausdruck (4) von  $\Phi_1$  für die Randwerte ein, so erfüllt der neue Ausdruck von vornherein die Differentialgleichung des Geschwindigkeitspotentials (1c) und die Rand-

bedingungen an der Scheibe und im Unendlichen; außerdem stellt er von der Scheibe fortlaufende Wellen dar, wie es zu fordern ist. Die explizite Darstellung des Geschwindigkeitspotentials erfolgt im nächsten Abschnitt.

#### § 4. Darstellung des Geschwindigkeitspotentials

Bis jetzt ist hauptsächlich die Form des Geschwindigkeitspotentials festgelegt worden, das sich aus zwei Termen zusammensetzen muß, die von der Membran und der Schallquelle fortlaufende Wellen darstellen. Die noch unbekannten Koeffizienten werden durch die Randbedingungen festgelegt, daß an der Membran 1. die Normalgeschwindigkeit des Mediums gleich der der Membran ist, und 2. sich alle Kräfte (Dämpfung, elastische Kraft, Druck) das Gleichgewicht halten.

1. Die Schallquelle befinde sich auf der  $z$ -Achse im Punkte  $z = \zeta$ , und die Scheibe schwingt parallel zur  $x$ - $y$ -Ebene um den Koordinatenanfangspunkt; die  $z$ -Achse ist also Symmetrieachse. Nenne ich die Elongation der Scheibe  $z_1$ , so muß sein:

$$(5a) \quad \frac{\partial \Phi_1}{\partial n} + \frac{\partial \Phi_2}{\partial n} \Big|_{\sigma_1} = \dot{z}_1 \cos(nz);$$

$z_1$  ist hierbei eine harmonische Funktion der Zeit ( $\sigma_1$ : Oberfläche der Scheibe;  $\cos(nz) = \frac{\cos \vartheta}{\sqrt{\cos^2 \vartheta}} = \pm 1$ ). Aus dem Linienelement

$$ds^2 = \frac{v^2 + b^2 \cos^2 \vartheta}{v^2 + b^2} dv^2 + (v^2 + b^2 \cos^2 \vartheta) d\vartheta^2 + (v^2 + b^2) \sin^2 \vartheta d\varphi^2,$$

folgt:

$$dn/\sigma_1 = \sqrt{\cos^2 \vartheta} dv,$$

und daher ist

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi_1}{\partial n/\sigma_1} &= 2\pi i v e^{2\pi i v t} \sum X_n V_n'(0) P_n(\mu) \cdot \frac{1}{\sqrt{\cos^2 \vartheta}}, \\ \frac{\partial \Phi_2}{\partial n/\sigma_1} &= \frac{\partial \Phi_2}{\partial z} \cos(nz) \\ &= i\pi v \frac{\beta^2 A}{6} \frac{1 + ik\zeta}{\zeta^2} e^{2\pi i v t - ik\zeta} \cdot \frac{\cos \vartheta}{\sqrt{\cos^2 \vartheta}} + \dots \end{aligned}$$

Es ist also

$$(5b) \quad \left\{ \begin{aligned} &2\pi i v e^{2\pi i v t} \sum X_n V_n'(0) P_n(\mu) \\ &+ i\pi v \frac{\beta^2 A}{6} e^{2\pi i v t - ik\zeta + i \arctg \zeta} \cdot \frac{\sqrt{1 + k^2 \zeta^2}}{\zeta^2} \mu = \dot{z}_1 \mu. \end{aligned} \right.$$

Man sieht, daß in dieser Näherung, die nur das Hauptglied von  $\partial \Phi_2 / \partial n$  berücksichtigt, bloß das Glied  $n = 1$  beizubehalten ist; die andern Koeffizienten sind von höherer Ordnung in  $\beta/\zeta$  und daher wegzulassen. Da  $\frac{V_1(0)}{V_1'(0)} = -\frac{2b}{\pi}$  ist, so hat man in der Nähe der Scheibe

$$(6) \Phi_1 \sim -\frac{2b}{\pi} \dot{z}_1 \mu + i \frac{b \beta^2 A v}{3} \frac{\sqrt{1+k^2 \zeta^2}}{\zeta^2} e^{2\pi i v t - i k \zeta + i \arctg k \zeta} \cdot \mu.$$

2. Durch die zweite Randbedingung wird  $z_1$  bestimmt; es ist

$$(7a)^1 \quad m \ddot{z}_1 + 2m A v \dot{z}_1 + 4\pi^2 m v_0^2 z_1 = \mathfrak{R}_2$$

(m: Masse der Scheibe;  $v_0$ : ihre Eigenfrequenz;  
A: logarithmisches Dekrement.)

$\mathfrak{R}_2$  wird durch die Druckkräfte auf die Scheibe gegeben:

$$\mathfrak{R}_2 = - \int_{(\sigma_1)} (p - p_0) \cos(nz) d\sigma_1 = + \varrho_0 \int_{(\sigma_1)} \dot{\Phi} \cos(nz) d\sigma_1.$$

Der Anteil der Druckkraft, der von  $\Phi_2$  herrührt, ist Null; denn das Potential hat auf beiden Seiten der unendlich dünnen Scheibe denselben Wert. Mit  $d\sigma_1 \cos(nz) = 2\pi b^3 \mu d\mu$  erhält man also

$$(7b) \quad \begin{cases} \mathfrak{R}_2 = \varrho_0 \int \dot{\Phi}_1 \cos(nz) d\sigma_1 = -\frac{8}{3} \varrho_0 b^3 \dot{z}_1 \\ -\frac{8}{9} \varrho_0 \pi^2 b^3 \beta^2 A v^2 \frac{\sqrt{1+k^2 \zeta^2}}{\zeta^2} e^{2\pi i v t - i k \zeta + i \arctg k \zeta} \end{cases}$$

Das erste Glied kann, in (7a) eingesetzt, als ein Massenzuwachs der Scheibe infolge der Trägheit der Luft gedeutet werden, da die mechanische Gleichung gleichsam für den leeren Raum angesetzt worden ist. Verstehe ich im folgenden unter  $m$  die effektive Masse  $m + \frac{8}{3} \varrho_0 b^3$ , so brauche ich mich um dieses Glied nicht mehr zu kümmern. Man erhält für die erzwungene Schwingung der Membran

$$(8) \quad z_1 = \frac{2}{9} \frac{\varrho_0}{m} b^3 \beta^2 A v^2 \frac{\sqrt{1+k^2 \zeta^2}}{\zeta^2} e^{2\pi i v t - i k \zeta + i \arctg k \zeta + i \arctg \frac{A v^2}{\pi(v^2 - v_0^2)}} \cdot \frac{1}{\sqrt{(v^2 - v_0^2)^2 + \left(\frac{A v^2}{\pi}\right)^2}}.$$

1) Die Dämpfung wird verursacht durch Strahlung und Reibung. Nach den für eine schwingende Kugel durchgeführten Rechnungen (Rayleigh, Theorie des Schalles 2. § 325. 1880; Basset, A Treatise on Hydrodynamics 2. S. 263. 1888) dürfte das Reibungsglied das einflussreichere sein.

Die Amplitude, und damit die erzwingende Kraft (die „Induktionskraft“ nach Bjerknes) ist proportional  $\frac{\sqrt{1+k^2\zeta^2}}{\zeta^2}$ .  
Drückt man ihre Abhängigkeit von der Entfernung  $\zeta$  der Schallquelle von der Membran durch ein reines Potenzgesetz aus:  $F = \frac{\text{constans}}{\zeta^n}$ , so ist

$$(8') \quad n = - \frac{\zeta F'}{F} = 2 - \frac{k^2 \zeta^2}{1 + k^2 \zeta^2}.$$

Für die Berechnung des Schalldrucks stelle ich einige Ausdrücke für das Geschwindigkeitspotential zusammen.

Es ist  $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$ , und nach (3)

$$(9a) \quad \Phi_2 = - \frac{\pi \beta^2 A v}{6} \frac{\sin(2\pi v t - k r_2)}{r_2};$$

für sehr große Entfernungen hat man:

$$(9b) \quad \Phi_2 = - \frac{\pi \beta^2 A v}{6} \frac{\sin(2\pi v t - k r + k \zeta \mu)}{r}.$$

( $r$ : Abstand vom Koordinatenanfangspunkt.)

In unmittelbarer Nähe der Scheibe ist nach (6) und (8):

$$(10a) \left\{ \begin{aligned} \Phi_1 &= i \frac{b \beta^2 A v}{3} \frac{\sqrt{1+k^2\zeta^2}}{\zeta^2} e^{2\pi i v t - i k \zeta + i \arctg k \zeta} \cdot u \\ &- i \frac{8}{9} \frac{\rho_0}{m} b^4 \beta^2 A v^3 \frac{\sqrt{1+k^2\zeta^2}}{\zeta^2} \times \\ &\frac{e^{2\pi i v t - i k \zeta + i \arctg k \zeta + i \arctg \frac{A v^2}{\pi(v^2 - v_0^2)} \cdot \mu}}{\sqrt{(v^2 - v_0^2)^2 + \left(\frac{A v^2}{\pi}\right)^2}} \cdot \mu. \end{aligned} \right.$$

In größeren Entfernungen gibt der Greensche Satz

$$\Phi_1 = \frac{1}{4\pi} \int_{(\sigma_1)} d\sigma_1 \Phi_1 \frac{\partial}{\partial n} \frac{e^{-ikr'}}{r'}.$$

Hier ist der Ausdruck (10a) als Randwert einzusetzen; das andere Glied der Greenschen Formel verschwindet, weil sich die Beiträge auf entgegengesetzten Seiten der Oberfläche aufheben, so daß eine schwingende Scheibe nur als eine Zusammensetzung von Doppelquellen wirkt. In sehr großen Entfernungen erhält man:



Hier ist  $\Phi_{1c}$  der Wert von  $\Phi_1$  in der Quelle selbst,  $r_2$  der Abstand von der Quelle und  $\vartheta_2$  der Polarwinkel mit der Quelle als Pol.

### § 5. Schalldruck

Das Zeitmittel der auf die Membran ausgeübten Kraft, der Schalldruck, ist

$$(11) \quad Z = - \int_{(\sigma_1)} \overline{(p - p_0)} \cos(nz) d\sigma.$$

Das Oberflächenintegral ist bis auf Größen 2. Ordnung in der Amplitude genau über die Scheibe zu erstrecken. Den Druck erhält man folgendermaßen: Aus den Eulerschen Gleichungen folgt bekanntlich

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{1}{2} \text{grad}^2 \Phi + \int \frac{dp}{\varrho} = f(t).$$

Rechnet man das Integral mittels der adiabatischen Zustandsgleichung bis auf Größen 2. Ordnung aus, so erhält man

$$(11a) \quad p - p_0 = -\varrho_0 \dot{\Phi} - \frac{1}{2} \varrho_0 \left[ \text{grad}^2 \Phi - \frac{1}{a^2} \dot{\Phi}^2 \right] + f(t)$$

und an festen Flächen<sup>1)</sup>:

$$(11b) \quad \overline{p - p_0} = -\frac{1}{2} \varrho_0 \left[ \overline{\text{grad}^2 \Phi} - \frac{1}{a^2} \overline{\dot{\Phi}^2} \right].$$

(In Polarkoordinaten ist bei Unabhängigkeit vom Azimut  $\text{grad}^2 \Phi \equiv v^2 = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)^2 + \frac{1-\mu^2}{r^2} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)^2$ .) Da ortsunabhängige Druckglieder bei der Integration über eine geschlossene Oberfläche keinen Beitrag ergeben, kann die Zeitfunktion  $f(t)$  hier von vornherein unberücksichtigt bleiben.

Die Bequemlichkeit der Annahme einer „einfachen Quelle“ als Schallquelle besteht nun darin, daß das Oberflächenintegral über die Scheibe ersetzt werden kann durch Integrale über eine unendlich ferne Kugelfläche ( $\sigma_3$ ) und über eine unendlich kleine Kugel um die Quelle ( $\sigma_2$ ). Denn integriert man die auf die  $z$ -Koordinate bezügliche Eulersche Gleichung

1)  $\Phi$  darf als periodische Funktion von  $t$  angesehen werden.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho v_z) + \operatorname{div} (\rho v_z \cdot v) + \frac{\partial p}{\partial z} = 0^1)$$

über eine unendlich große Kugel um den Nullpunkt, wobei eine kleine Kugel um die Quelle ausgeschlossen bleibt, so erhält man:

$$\int \frac{\partial}{\partial t} (\rho v_z) d\tau - \int_{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3} \rho v_z \cdot v_n d\sigma - \int (p - p_0) \cos(nz) d\sigma = 0,$$

und

$$(11c) \left\{ \begin{aligned} Z &= - \int_{\sigma_1} (p - p_0) \cos(nz) d\sigma = \int_{\sigma_2 + \sigma_3} (p - p_0) \cos(nz) d\sigma \\ &\quad + \int_{\sigma_2 + \sigma_3} \rho_0 v_z v_n d\sigma. \end{aligned} \right.$$

Denn es verschwinden das Raumintegral wegen der zeitlichen Mittelung und das eine Integral über  $\sigma_1$ , weil  $v_z v_n$  auf den beiden Seiten der Scheibe entgegengesetztes Vorzeichen hat.

Für  $p - p_0$  hat man den Ausdruck (11b) einzusetzen. (11c) vereinfacht sich noch wesentlich; denn im Unendlichen verschwindet die Tangentialgeschwindigkeit gegen die Radialgeschwindigkeit, und es ist  $\frac{1}{a} \dot{\Phi} = - \frac{\partial \Phi}{\partial r}$ , da sich  $\Phi$  mit

wachsendem  $r$  immer mehr der Form  $\frac{1}{r} f(2\pi \nu t - kr)$  nähert.

An der Kugel um die Quelle liefert nur das Glied, das die Radialgeschwindigkeit enthält, bei verschwindendem Radius  $r_2$  einen Beitrag, wie man fast unmittelbar aus (11b) und (11c) abliest. Die Formel für den Schalldruck nimmt danach folgende einfache Gestalt an:

$$(11d) \quad Z = - 2\pi \rho_0 \int_{\sigma_2(r \rightarrow \infty)} d\mu \cdot \mu r^2 \left( \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)^2 + \pi \rho_0 \int_{\sigma_2(r_2 \rightarrow 0)} d\mu_2 \cdot \mu_2 r_2^2 \left( \frac{\partial \Phi}{\partial r_2} \right)^2.$$

In (11d) erscheinen nur Quadrate; der Schalldruck ist also eine Größe 2. Ordnung. Daher bedeutet es keine Inkonsequenz in der verlangten Näherung, wenn das Geschwindigkeitspotential nur in 1. Näherung berechnet wurde. Mit den Gleichungen (9a), (9b), (10b) und (10c) für das Geschwindigkeitspotential erhält man aus (11d):

1) Die Formel geht aus der üblichen Fassung der Eulerschen Gleichung durch Kombination mit der Kontinuitätsgleichung hervor.



$$\begin{aligned}
 (12) \quad Z = & \frac{2}{81} \varrho_0 \pi^2 b^3 \beta^4 A^2 v^2 \frac{\sqrt{(1+k^2 \zeta^2)(1+\frac{1}{4}k^4 \zeta^4)}}{\zeta^5} \times \\
 & \left[ \cos \left( 2k\zeta - \operatorname{arctg} k\zeta - \operatorname{arctg} \frac{2k\zeta}{2-k^2 \zeta^2} \right) \right. \\
 & - \frac{k^3 \zeta^3}{\sqrt{1+\frac{1}{4}k^4 \zeta^4}} \left( 1 - \frac{3}{10} k^2 \zeta^2 + \frac{1}{56} k^4 \zeta^4 \right) \sin(k\zeta - \operatorname{arctg} k\zeta) \Big] \\
 & - \frac{16}{243} \frac{\varrho_0^2}{m} \pi^2 b^6 \beta^4 A^2 v^4 \frac{\sqrt{(1+k^2 \zeta^2)(1+\frac{1}{4}k^4 \zeta^4)}}{\zeta^5} \times \\
 & \left[ \sin \left( 2k\zeta - \operatorname{arctg} k\zeta - \operatorname{arctg} \frac{2k\zeta}{2-k^2 \zeta^2} \right) + \frac{k^3 \zeta^3}{\sqrt{1+\frac{1}{4}k^4 \zeta^4}} \times \right. \\
 & \left. \left( 1 - \frac{3}{10} k^2 \zeta^2 + \frac{1}{56} k^4 \zeta^4 \right) \cos(k\zeta - \operatorname{arctg} k\zeta) \right] \times \\
 & \frac{A v^2}{\pi} \frac{(\nu^2 - \nu_0^2)^2 + \left( \frac{A v^2}{\pi} \right)^2}{(\nu^2 - \nu_0^2)^2 + \left( \frac{A v^2}{\pi} \right)^2} \\
 & - \frac{16}{243} \frac{\varrho_0^2}{m} \pi^2 b^6 \beta^4 A^2 v^4 \frac{\sqrt{(1+k^2 \zeta^2)(1+\frac{1}{4}k^4 \zeta^4)}}{\zeta^5} \times \\
 & \left[ \cos \left( 2k\zeta - \operatorname{arctg} k\zeta - \operatorname{arctg} \frac{2k\zeta}{2-k^2 \zeta^2} \right) - \frac{k^3 \zeta^3}{\sqrt{1+\frac{1}{4}k^4 \zeta^4}} \times \right. \\
 & \left. \left( 1 - \frac{3}{10} k^2 \zeta^2 + \frac{1}{56} k^4 \zeta^4 \right) \sin(k\zeta - \operatorname{arctg} k\zeta) \right] \times \\
 & \frac{v^2 - \nu_0^2}{(\nu^2 - \nu_0^2)^2 + \left( \frac{A v^2}{\pi} \right)^2}.
 \end{aligned}$$

Hier ist, wenn  $k\zeta$  nicht von der Größenordnung 1 ist, statt  $1 - \frac{3}{10} k^2 \zeta^2 + \frac{1}{56} k^4 \zeta^4$ :  $-3 \frac{\partial^2}{\partial (k\zeta)^2} \left( \frac{\sin k\zeta}{k\zeta} \right)$  zu setzen.

In (12) stellt das erste Glied, das nicht von der Resonanzfrequenz abhängt, den Druck dar, den auch eine feststehende Scheibe erleiden würde. Von den Resonanzgliedern ist das erste der in der Nähe der Resonanzstelle symmetrische, das zweite der antisymmetrische Teil der Druckkraft.

#### § 6. Vergleich mit dem Experiment<sup>1)</sup>

Die theoretischen Ergebnisse<sup>2)</sup> sollen nun verglichen werden mit den experimentellen in der oben genannten Arbeit

1) Wegen einer allgemeinen Diskussion und graphischen Darstellungen (auch für Teil II) verweise ich auf E. Waetzmann, a. a. O.

2) Die numerischen Rechnungen hat Frl. C. Hüttemann aus geführt, wofür ich ihr auch hier bestens danke.

E. Meyers über die ponderomotorischen Wirkungen von Schallwellen auf Membranen. Hier stand einem Telephon als Schallquelle eine Gummimembran in den Abständen von etwa 5—12 cm gegenüber. Da meist mit 480 Hertz gearbeitet wurde, so entspricht der untersuchte Bereich ungefähr einer Änderung von  $k\zeta$  von  $\frac{1}{2}$  bis 1. Wie man aus (12) sofort sieht, erhält das Gesetz für die Abhängigkeit des Schalldruckes von dem Abstand Telephon-Membran erst dann einen einfachen Ausdruck, wenn der Abstand mehrere Wellenlängen ( $k\zeta \gg 1$ ) beträgt; dann nimmt  $Z$  wesentlich wie  $1/\zeta^2$  ab. Die von E. Meyer ermittelten Entfernungsgesetze gelten also nur für den untersuchten Bereich und können nicht extrapoliert werden.

Ich beginne den Vergleich zwischen Theorie und Experiment mit der „Induktionskraft“, d. h. dem Gesamtdruck (1. Ordnung) auf die Membran; ihr ist die Membranamplitude (vgl. Gleichung (8)) proportional. Drückt man ihre Abhängigkeit von der Entfernung Telephon-Membran in der Form  $\text{const}/\zeta^n$  aus, so ist nach (8')  $n = 2 - \frac{k^3 \zeta^2}{1 + k^2 \zeta^2}$ . E. Meyer gibt diesen Exponenten zu 1,4 an, während er aus (8') für  $k\zeta = \frac{1}{2}$  ( $\zeta = 5,5$  cm,  $\nu = 480$  Hertz) zu 1,8, für  $k\zeta = 1$  ( $\zeta = 11$  cm) zu 1,5 folgt.

Für den Phasenunterschied zwischen Telephon- und Gummimembran, der ebenfalls aus (8) abzulesen ist, liegen keine genauen experimentellen Angaben vor.

Ich komme nun zu dem eigentlichen Schalldruck, dem Zeitmittel des Drucks auf die Membran.

Der in bezug auf die Resonanzfrequenz antisymmetrische Teil von  $Z$ , von Bjerknes „Wechselwirkung“ genannt, ist positiv, wenn  $\nu < \nu_0$  ist, bedeutet dann also eine Anziehungskraft in Übereinstimmung mit den Messungen; wenn die erregende Frequenz größer als die Resonanzfrequenz ist, liegt dagegen eine Abstoßung vor. Das beruht darauf, daß das erste Glied, das den  $\cos$  enthält, ausschlaggebend ist. Denn

$$\cos\left(2k\zeta - \arctg k\zeta - \arctg \frac{2k\zeta}{2 - k^2\zeta^2}\right)$$

ist für  $k\zeta = \frac{1}{2}$  — 1 sehr genau 1, während das ganze zweite in der Klammer erst bei  $k\zeta = 1$  0,13 wird, bei  $k\zeta = \frac{1}{2}$  aber praktisch Null ist. Stelle ich den antisymmetrischen Teil des

Schalldrucks im Bereich  $k\zeta \leq 1$  in der Form  $Z_a = \frac{\text{const}}{\zeta^n}$  dar, und berücksichtige nur das ausschlaggebende Glied, so erhalte ich

$$n = - \frac{\zeta Z_a'}{Z_a} = 5 - \frac{k^2 \zeta^2 + \frac{1}{4} k^4 \zeta^4 + \frac{3}{4} k^6 \zeta^6}{1 + k^2 \zeta^2 + \frac{1}{4} k^4 \zeta^4 + \frac{1}{4} k^6 \zeta^6}.$$

Für  $k\zeta = 1/2$  erhält man  $n = 4,8$ , für  $k\zeta = 1$   $n = 4,1$ ; E. Meyer gibt als Mittelwert seiner Messungen den Exponenten zu 4,4 an.

Auch die absolute Größe der antisymmetrischen Kraft wird durch Gleichung (12) wiedergegeben. Mit den experimentellen Daten: Radius der Telephonmembran  $\beta = 2,6$  cm, die Amplitude derselben  $A = 0,02$  cm, Radius der Gummimembran  $b = 2$  cm,  $\nu = 480$ , logarithmisches Dekrement  $A = 0,02$ , erhält man für das Maximum der Kraft, das für  $\nu^2 = \nu_0^2 \pm \frac{A \nu_0^2}{\pi}$  eintritt, Größen von 0,001—0,03 dyn/cm<sup>2</sup>, wie sie E. Meyer gefunden hat, wenn man  $m$  in der Größenordnung  $1/5$  g annimmt.

Ich betrachte nun die symmetrische Kraft. Von dem ersten Term in (12), der nicht von der Resonanzfrequenz abhängt, will ich im folgenden absehen, da er, abgesehen von den kleinsten gemessenen Entfernungen, an der Resonanzstelle klein gegen die „symmetrische“ Kraft ist. Jene Kraftwirkung ist in dem durchgemessenen Bereich eine Anziehung. Sie ist vermutlich in den von E. Meyer mitgeteilten Resultaten eliminiert, als er Versuche mit einer Pappscheibe statt einer Membran machte, um Fehlerquellen, z. B. Störung durch Wände und magnetische Kräfte zwischen Telephon und Gehänge, auszuschließen. In dem untersuchten Bereich ist der symmetrische Teil von  $Z$  negativ, also in Übereinstimmung mit den Messungen eine Abstoßungskraft. Man sieht aus der Formel, daß in gewissen Entfernungen die symmetrische Kraft zu einer Anziehung werden kann; bei der antisymmetrischen Kraft können sich in analoger Weise Anziehung und Abstoßung in bezug auf die Resonanzstelle umkehren. E. Meyer hat dies für 480 Hertz nicht beobachten können, wohl aber bei 900 Hertz in 14 cm Entfernung. Diese Beobachtung wird durch Gleichung (12) nicht wiedergegeben; das eine Glied der Klammer nimmt zwar das negative Vorzeichen an, aber es wird nicht

überwiegend. Der Grund mag darin liegen, daß die Dimensionen von Telephon und Membran nicht mehr klein genug gegen die Wellenlänge sind; denn für 900 Hertz ist  $k = 0,17$ , also z. B.  $k\beta = 0,17 \cdot 2,6 = 0,44$ , und diese Größe war als klein gegen 1 vorausgesetzt worden. Zur quantitativen Prüfung eignen sich aber zwei andere Angaben E. Meyers, nämlich daß der Nullpunkt der Kraftwirkung bei 11 cm Entfernung um etwa 0,6 Schwingungen gegen  $\nu_0$  nach kleineren  $\nu$  verschoben ist, und daß die Unsymmetrie der gesamten Kraft in bezug auf die Resonanzstelle mit der Entfernung stark zunimmt (von 5—10 cm etwa aufs doppelte). Qualitativ sind diese beiden Erscheinungen bereits von E. Meyer gedeutet worden: Die zunehmende Unsymmetrie rührt daher, daß die symmetrische Kraft sich infolge ihres geringeren Abfalls mit der Entfernung immer mehr gegen die antisymmetrische geltend macht; die Verschiebung der Nullstelle wird mit der Existenz der symmetrischen Abstoßungskraft gegeben.

Der Nullpunkt der Kraftwirkung wird gegeben durch:  $Z_{\text{sym}} + Z_{\text{asym}} = 0$ , was für  $k\zeta = 1$  ( $\zeta = 11$  cm,  $\nu = 480$  Hertz,  $A = 0,02$ ) eine scheinbare Verschiebung der Resonanzfrequenz von

$$\nu - \nu_0 = -0,6 \cdot 10^2 \cdot A = -1,2 \text{ Hertz}$$

ergibt.

Die „Unsymmetrie“ des Schalldrucks ist von E. Meyer definiert als das Verhältnis  $\frac{\text{maximale Abstoßung}}{\text{maximale Anziehung}}$ , und das ist angenähert

$$\frac{\left| Z_{\text{asym}}^{(m)} + \frac{1}{2} \right| \left| Z_{\text{sym}}^m \right|}{\left| Z_{\text{asym}}^{(m)} - \frac{1}{2} \right| \left| Z_{\text{sym}}^m \right|}$$

(der Index  $m$  soll die Extremwerte bezeichnen). Denn die symmetrische Kraft ist für  $\nu = \nu_0 \pm \frac{A\nu_0}{2\pi}$ , wo die antisymmetrische Kraft ihre extremen Werte erreicht, auf die Hälfte von ihrem Maximum an der Resonanzstelle herabgesunken; die Stellen der Extreme der ganzen Kraft sind ungefähr die der Extreme der antisymmetrischen Kraft, da diese rasch abfällt; die Beträge des gesamten Druckes werden also durch algebraische Addition der beiden Komponenten an diesen Stellen gefunden. Gleichung (12) gibt dann für das Verhältnis

der Unsymmetrien des Schalldruckes in den Entfernungen  $\zeta = 5$  cm und 10 cm recht genau den experimentellen Wert 2.

In diesem Resultat ist enthalten, daß der Abfall der symmetrischen Kraft mit der Entfernung durch (12) richtig wiedergegeben wird. E. Meyer macht für den Exponenten, wenn man  $Z_{\text{sym}} = \frac{\text{const}}{\zeta^n}$  setzt, die Angabe, daß  $n$  von der Größenordnung 1 sei. Aus den numerischen Werten von  $Z_{\text{sym}}$ , die sich aus (12) für  $k\zeta = 1$  und  $k\zeta = 1/2$  ergeben, erhalte ich  $n \sim 1,9$ .

E. Meyer hat empirisch gefunden, daß man das logarithmische Dekrement aus der Kurve der symmetrischen Kraft berechnen kann, wenn man sie als Resonanzkurve der Intensität auffaßt; die Richtigkeit dieses Verfahrens ist nach (12) evident.

Obwohl noch keine Messungen vorliegen, seien doch einige Daten über den Schalldruck auf eine unbewegliche Scheibe mitgeteilt, der durch das erste, von der Resonanzfrequenz freie Glied in (12) dargestellt wird. Die Abhängigkeit der resonanzunabhängigen Kraft ( $Z_c$ ) von der Entfernung ist dieselbe wie die der antisymmetrischen Kraft; man hat also bei den benutzten Frequenzen und Abständen einen Abfall ungefähr wie  $1/\zeta^{4,5}$ . Um die absolute Größe dieses Gliedes anschaulich zu machen, vergleiche ich es für die Umgebung der Resonanzfrequenz der Scheibe mit dem Maximalwert der antisymmetrischen Kraft ( $Z_{\text{asym}}^{(m)}$ ), der für  $\nu = \nu_0 \pm \frac{A\nu_0}{2\pi}$  eintritt; (12) ergibt

$$|Z_c| = \frac{3}{4\pi} \frac{m}{\varrho_0 b^3} A \cdot |Z_{\text{asym}}^{(m)}|,$$

oder mit den oben angegebenen experimentellen Daten

$$|Z_c| \sim \frac{m}{2} |Z_{\text{asym}}^{(m)}|;$$

der resonanzunabhängige Teil des Schalldrucks ist also rund eine Größenordnung kleiner als das Maximum der antisymmetrischen Kraft. Wie aus der Diskussion von  $Z_{\text{asym}}$  folgt, ist  $Z_c$  in dem untersuchten Bereich eine Anziehung. Das stimmt mit dem Befund von E. Meyer überein, der eine Anziehung fand, als er die Gummimembran durch eine Pappscheibe ersetzte; er vermutete jedoch eine magnetische Anziehung zwischen dem Telephon und dem Gehänge der Torsionswaage.

Nach (12) kann die Anziehung bei anderen Abständen und Frequenzen in Abstoßung umschlagen.

Zusammenfassend wird man sagen können, daß die Theorie den Beobachtungen gerecht wird, wenn man berücksichtigt, daß die Messungen sehr schwierig sind und die Rechnung nur eine Näherung darstellt.

## II. Schalldruck auf einen Resonator

### § 1. Geschwindigkeitspotential

Das Geschwindigkeitspotential läßt sich aus zwei Termen zusammensetzen, die von der Quelle und dem Resonator fortlaufende Wellen darstellen. Als Schallquelle benutze ich die einfachste Näherung eines Telephons, eine „einfache Quelle“ (vgl. I, § 2), die sich auf der  $z$ -Achse im Punkte  $z = \zeta$  befinde. Ihr Potential ist

$$(1) \quad \Phi_2 = \operatorname{Re} 2\pi i v \cdot \frac{\beta^2 A}{12} \frac{e^{2\pi i v t - i k r_2}}{r_2} \quad (r_2: \text{Entfernung von der Quelle}).$$

Als Resonator nehme ich eine dünnwandige Kugel von dem Radius  $b$  und dem Mittelpunkt im Koordinatenanfangspunkt, die eine kleine kreisförmige Öffnung mit dem Flächeninhalt  $\sigma$  besitzt; deren Mittelpunkt sei auf der positiven  $z$ -Achse. Das vom Resonator im Außenraum verursachte Geschwindigkeitspotential kann (bei Unabhängigkeit vom Azimut) allgemein geschrieben werden:

$$(2) \quad \Phi_1 = \sum 2\pi i v H_n \mathfrak{H}_n(r) P_n(\mu) e^{2\pi i v t}.$$

Hier sind die  $H_n$  die noch unbestimmten Koeffizienten, die  $P_n(\mu)$  Kugelfunktionen ( $\mu = \cos \vartheta$ ), und

$$\mathfrak{H}_n(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{H_{n+\frac{1}{2}}^{(2)}(kr)}{\sqrt{kr}},$$

wo  $H_{n+\frac{1}{2}}^{(2)}(kr)$  die Hankelsche Funktion 2. Art vom Parameter  $n + \frac{1}{2}$  und dem Argument  $kr$  ist. Gleichung (2) ist diejenige kugelsymmetrische Lösung der Wellengleichung  $\Delta \Phi + k^2 \Phi = 0$ , die fortlaufende Wellen darstellt<sup>1)</sup> und im Unendlichen ver-

1) Es ist:  $\mathfrak{H}_n(r) = i(-1)^n (kr)^n \left( \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} \right)^n \frac{e^{-ikr}}{kr}.$

schwindet. Im Innern des Resonators brauchen wir die Lösung der Wellengleichung, die für  $r = 0$  endlich bleibt:

$$(2) \quad \Phi_i = \sum 2\pi i v Y_n J_n(r) P_n(\mu) e^{2\pi i v t}.$$

Hier ist

$$J_n^{(r)} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{I_{n+1/2}^{(kr)}}{\sqrt{kr}},$$

und  $I_{n+1/2}^{(kr)}$  eine Besselsche Funktion.

Zur mathematischen Vereinfachung nehme ich an, daß die Öffnung des Resonators mit einer masselosen starren Scheibe verschlossen sei. Dann fordern die Randbedingungen, daß die Normalgeschwindigkeit der Luft in der Öffnung konstant sei, an den Resonatorwänden aber verschwinde, und daß die äußere Druckkraft auf die ganze Scheibe gleich der inneren auf dieselbe ist.

Ich gehe nun zur Bestimmung des Geschwindigkeitspotentials mittels der Randbedingungen.

An der Innenwand des Resonators gilt:

$$(3a) \quad \sum 2\pi i v Y_n J_n'(b) P_n(\mu) e^{2\pi i v t} = 2\pi i v H e^{2\pi i v t}.$$

( $H$ , die noch unbekannte Amplitude in der Öffnung, ist  $= \text{const}$  für  $1 \geq \mu \geq \mu_0$ , und  $= 0$  für  $\mu_0 \geq \mu \geq -1$ ;  $b \sin \vartheta_0 \sim b \vartheta_0$  ist also der Radius der Öffnung,  $b^2 \vartheta_0^2 \pi = \sigma$  ihr Flächeninhalt. Der Akzent bei  $J_n$  bedeutet Ableitung nach  $r$ ). Es ist daher

$$Y_n = \frac{2n+1}{2} \frac{1}{J_n'(b)} H \cdot \int_{\mu_0}^1 P_n d\mu,$$

und mit der Abkürzung

$$(3) \quad \int_{\mu_0}^1 P_n d\mu = p_n$$

$$(4a) \quad \Phi_i = \sum 2\pi i v \cdot \frac{2n+1}{2} \frac{J_n(r)}{J_n'(b)} P_n(\mu) \cdot p_n H e^{2\pi i v t}.$$

An der Außenwand ist

$$(3b) \quad H_n \mathfrak{H}_n'(b) P_n(\mu) + \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\beta^2 A}{12} \frac{e^{-ikr_2}}{r_2} \right)_{r=b} = H$$

und mit der Abkürzung

$$\frac{\beta^2}{12} \frac{\partial}{\partial r} \int_{-1}^{+1} \frac{e^{-ikr_2}}{r_2(r=b)} \cdot P_n(\mu) \cdot d\mu = q_n$$

$$(4b) \quad \Phi_1 = \sum 2\pi i v (H p_n - A q_n) \frac{2n+1}{2} \frac{\mathfrak{H}_n(r)}{\mathfrak{H}_n'(b)} P_n(\mu) e^{2\pi i v t}.$$



Jetzt sind die Geschwindigkeitspotentiale ausgedrückt als Funktion der (komplexen) Amplitude  $H$  der Öffnung; diese, und damit auch die Stelle größter Resonanz, wird durch die zweite Grenzbedingung bestimmt:

$$(5) \quad \int_{(\text{Öffnung})} (p_a - p_0) d\sigma = \int_{(\text{Öffnung})} (p_i - p_0) d\sigma$$

( $p_a, p_i$  Druck im Außen- bzw. Innenraum;  $p_0$  Normaldruck). Es ist  $p - p_0 = -\rho_0 \dot{\Phi}$ ; wenn ich aber den konstanten Faktor  $2\pi i \nu e^{2\pi i \nu t}$  weglasse, kann ich statt (5) auch schreiben

$$2\pi b^2 \int_{\mu_0}^1 \Phi_a d\mu = 2\pi b^2 \int_{\mu_0}^1 \Phi_i d\mu \quad (5') \quad (\Phi_a = \Phi_1 + \Phi_2).$$

Das Integral auf der Innenseite gibt nach (4a) und (3')

$$\int_{(\sigma)} \Phi_i d\sigma = 2\pi b^2 \sum \frac{2n+1}{2} \frac{J_n(b)}{J'_n(b)} p_n^2 H.$$

Aus den Reihenentwicklungen der Besselschen Funktionen findet man, wenn Glieder, die sich wie  $k^2 b^2$  zu 1 verhalten, vernachlässigt werden:

$$\frac{J_0}{J'_0} = -\frac{3}{k^2 b}; \quad \frac{J_n}{J'_n} = \frac{b}{n}.$$

Daher ist

$$(6a) \quad \begin{cases} \int_{(\sigma)} \Phi_i d\sigma = -\frac{H \sigma^2}{k^2 V} + 2\pi b^3 H \sum_n^{1, \infty} p_n^2 \left(1 + \frac{1}{2n}\right) \\ = -\frac{H \sigma^2}{k^2 V} + H \sigma^3 \cdot \eta. \end{cases}$$

Wie nachher gezeigt werden soll, hat

$$\eta \equiv \sum_n^{1, \infty} p_n^2 \left(1 + \frac{1}{2n}\right) \cdot \frac{2\pi b^3}{\sigma^{3/2}}$$

angenähert den Wert

$$\frac{11}{24 \sqrt{\pi}} + \frac{9}{8 \pi \sqrt{\pi}} = 0,46;$$

$p_0$  ist nach (3')  $= \frac{1}{2} \rho_0^2 = \frac{\sigma}{2\pi b^2}$ ;  $V = \frac{4\pi b^3}{3}$  ist das Volumen des Resonators.

Für das Integral  $\int_{\mu_0}^1 \Phi_a d\sigma$  bekommt man nach (4b) und (1) nach Abwerfung des Faktors  $2\pi i \nu e^{2\pi i \nu t}$

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} & 2\pi b^2 \sum_n^{0, \infty} (H p_n^2 - A q_n p_n) \frac{2n+1}{2} \frac{\Phi_n(b)}{\Phi_n'(b)} \\ & + \frac{\beta^2 A}{12} \frac{e^{-ik(\zeta-b)}}{\zeta-b} \sigma. \end{aligned} \right.$$

In derselben Annäherung wie bei den entsprechenden Größen des Innenraums hat man

$$\frac{\Phi_0}{\Phi_0'} = -b(1 - ikb) \frac{\Phi_n}{\Phi_n'} = -\frac{b}{n+1};$$

die erste Summe wird daher

$$-H\sigma^{3/2}\eta + \frac{ikH\sigma^2}{4\pi};$$

das zweite Glied ist zwar sehr klein gegen das erste, stellt jedoch das Dämpfungsglied höchster Ordnung dar. Die Glieder in (7'), die die Größen  $q_n$  als Faktor enthalten, rühren (vgl. 3b)) daher, daß der Resonator als starres kugelförmiges Hindernis auf die Schallwellen wirkt; sie sind, wenigstens in der Nähe der Resonanzstelle, klein gegen die Glieder, die  $H$  enthalten, die also durch die Luftbewegung in der Öffnung verursacht sind. Da sie zudem wie Potenzen von  $kb$  und  $b/\zeta$  mit wachsendem  $n$  abnehmen (ausgenommen  $n=0$ ), berücksichtige ich nur das größte Glied mit  $n=1$ ; auch dieses stellt nur ein Korrektionsglied in der Bestimmung von  $H$  dar, wie man aus Gleichung (7a) ersehen wird. Mit

$$q_1 = \frac{\beta^2}{18} \frac{1+ik\zeta}{\zeta} \frac{e^{-ik\zeta}}{\zeta} \sim \frac{\beta^2}{18} \frac{1+ik\zeta^*}{\zeta^*} \frac{e^{-ik\zeta^*}}{\zeta^*} (\zeta^* = \zeta - b)$$

erhält man

$$(6b) \quad \left\{ \begin{aligned} \int \Phi_a d\sigma &= -H\sigma^{3/2}\eta + \frac{ikH\sigma^2}{4\pi} + b \frac{\beta^2 A}{24} \sigma \frac{1+ik\zeta^*}{\zeta^*} \frac{e^{-ik\zeta^*}}{\zeta^*} \\ &+ \frac{\beta^2 A}{12} \sigma \frac{e^{-ik\zeta^*}}{\zeta^*}. \end{aligned} \right.$$

Die Bedingung

$$\int_{(\text{Öffnung})} \Phi_i d\sigma = \int_{(\text{Öffnung})} \Phi_a d\sigma$$

ergibt nach (6a) und (6b)

$$(7a) \quad \left\{ \begin{aligned} -\frac{H\sigma}{k^2 V} + 2\eta H \sqrt{\sigma} - ik \frac{H\sigma}{4\pi} &= \frac{\beta^2 A}{12} \frac{e^{-ik\zeta^*}}{\zeta^*} \\ &+ \frac{b\beta^2 A}{24} \frac{e^{-ik\zeta^*}}{\zeta^*} \frac{1+ik\zeta^*}{\zeta^*} + \dots \end{aligned} \right.$$

( $\zeta^* = \zeta - b = \text{Entfernung Quelle-Resonatoröffnung}$ ).

Die Frequenz größter Resonanz ist danach bestimmt durch

$$(7b) \quad -\frac{H\sigma}{k_0^2 V} + 2\eta H\sqrt{\sigma} = 0, \text{ oder } v_0 = \frac{a}{\pi\sqrt{8\eta}} \frac{\sqrt{\sigma}}{\sqrt{V}} \sim 5520 \frac{\sqrt{\sigma}}{\sqrt{V}}.$$

Diese Formel für die Resonanzfrequenz stimmt innerhalb der durchgeführten Näherung mit der von Helmholtz<sup>1)</sup> abgeleiteten überein; er erhielt für einen Resonator, dessen Öffnung mit einem seitlichen Rand versehen ist,

$$v_0 = 5520 \frac{\sqrt{\sigma}}{\sqrt{V}}.$$

Für das logarithmische Dekrement ergibt Gleichung (7a), die nur Strahlungsdämpfung in Rechnung zieht;  $A = \frac{k\sqrt{\sigma}}{8\eta}$ ; es ist halb so groß wie bei Helmholtz. Vielleicht ist zugunsten der vorliegenden Berechnung eine Bemerkung von Lord Rayleigh<sup>2)</sup> anzuführen, der die Abklingungszeit eines durch Anschlagen zum Tönen gebrachten Resonators für größer hielt als die nach Helmholtz' Formel berechnete. In der bereits genannten Experimentaluntersuchung von Hippe scheinen jedoch andere Verhältnisse vorzuliegen; während der hier errechnete Wert des logarithmischen Dekrements unter den experimentellen Verhältnissen ( $k \sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\sigma \sim 0,5 \text{ cm}^2$ )  $A \sim 0,02$  ergibt, fand Hippe  $A \sim 0,13$  und  $0,14$ . Vielleicht war Strahlungsbildung nicht vermieden, die die vorliegende Theorie außer acht läßt; wahrscheinlich hat die Reibungsdämpfung einen merklichen Einfluß, da der Resonator nicht in Strenge unbeweglich ist. Um diesem Umstande Rechnung zu tragen, setze ich für das logarithmische Dekrement den experimentellen Wert ein. Die gewohnte Umschreibung von (7a) gibt mit (7b) (bei Vernachlässigung kleiner Größen in  $b/\zeta$  und  $k b$ ):

$$(7c) \quad H = \frac{\beta^2 A v^2}{24\eta\sqrt{\sigma}} \left(1 + \frac{b}{2\zeta^2}\right) \frac{e^{-ik\zeta^2 + i\frac{1}{2}kb + i\arctg \frac{A v^2}{\pi(v^2 - v_0^2)}}}{\zeta^2 \sqrt{(v^2 - v_0^2)^2 + \left(\frac{A v^2}{\pi}\right)^2}}.$$

Ich gebe nun einige Ausdrücke für das Geschwindigkeitspotential an, die für die Berechnung des Schalldrucks benötigt werden.

1) H. Helmholtz, a. a. O.

2) Lord Rayleigh, Theorie des Schalls II, § 311.

Das Geschwindigkeitspotential des Außenraums ist

$$(8a) \quad \Phi_a = \Phi_1 + \Phi_2$$

und (vgl. Gl. 1) das Potential der Schallquelle

$$(8b) \quad \Phi_2 = - \frac{\pi \beta^2 A v}{6} \frac{\sin(2\pi v t - k r_2)}{r_2};$$

in sehr großen Entfernungen kann man dafür schreiben:

$$(8c) \quad \Phi_2 = - \frac{\pi \beta^2 A v}{6} \frac{\sin(2\pi v t - k r + k \zeta \mu)}{r}$$

( $r_2$ : Entfernung von der Quelle;  $r$ : Entfernung vom Koordinaten-nullpunkt.) Das vom Resonator verursachte Potential  $\Phi_1$  wird für die Umgebung der Quelle und im Unendlichen benötigt. Die Darstellung geschieht zweckmäßig durch den Greenschen Satz

$$\Phi_1 = - \frac{1}{4\pi} \int_{(\sigma_1)} d\sigma \frac{\partial \Phi}{\partial n} \frac{e^{-ikr'}}{r'} + \frac{1}{4\pi} \int_{(\sigma_1)} d\sigma \frac{\partial \Phi}{\partial n} \frac{e^{-ikr'}}{r'},$$

wobei die Oberflächenintegrale über die gesamte Oberfläche des Resonators, oder, was dasselbe ist, über die äußere Oberfläche einschließlich der Öffnung zu erstrecken ist; die Randwerte sind in (4b) und (7c) gegeben. Die Anwendung des Greenschen Satzes für die Umgebung der Quelle liefert:

$$(8d) \left\{ \begin{aligned} \Phi_1 = \Phi_{1\zeta} - \frac{\beta^2 A v^3 \sqrt{\sigma}}{48\eta} \frac{\left(1 + \frac{b}{2\zeta^*}\right) \sqrt{1 + k^2 \zeta^{*2}}}{\zeta^{*3} \sqrt{(v^2 - v_0^2)^2 + \left(\frac{A v^2}{\pi}\right)^2}} \times \\ \sin \left[ 2\pi v t - 2k\zeta^* + \arctg k\zeta^* + \frac{1}{2} k b \right. \\ \left. + \arctg \frac{A v^2}{\pi(v^2 - v_0^2)} \right] r_2 \mu_2 \\ - \frac{b \beta^2 A^2 v^3 \sqrt{\sigma}}{48\eta \cdot \zeta^{*4}} \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{4} k^4 \zeta^{*4}}}{\sqrt{(v^2 - v_0^2)^2 + \left(\frac{A v^2}{\pi}\right)^2}} \times \\ \sin \left[ 2\pi v t - 2k\zeta^* + \arctg \frac{2k\zeta^*}{2 - k^2 \zeta^{*2}} \right. \\ \left. + \arctg \frac{A v^2}{\pi(v^2 - v_0^2)} \right] r_2 \mu_2 \\ + \frac{\pi}{18} b^3 \beta^2 A v \frac{\sqrt{(1 + k^2 \zeta^{*2})(1 + \frac{1}{4} k^4 \zeta^{*4})}}{\zeta^{*5}} \times \\ \sin \left[ 2\pi v t - 2k\zeta^* + \arctg k\zeta^* \right. \\ \left. + \arctg \frac{2k\zeta^*}{2 - k^2 \zeta^{*2}} \right] r_2 \mu_2 \end{aligned} \right.$$

( $\Phi_{1\zeta}$  ist der Wert des Potentials am Ort der Quelle selbst;  $\vartheta_2$  ist der Polarwinkel mit der Quelle als Pol,  $\mu_2 = \cos \vartheta_2$ ).

In sehr großen Entfernungen vom Koordinatennullpunkt erhält man:

$$(8e) \left\{ \begin{aligned} \Phi_1 &= \frac{\beta^2 A v^3 \sqrt{\sigma}}{48 \eta \zeta^3} \frac{\left(1 + \frac{b}{2\zeta^*}\right)}{\sqrt{(v^2 - v_0^2)^2 + \left(\frac{A v^3}{\pi}\right)^2}} \times \\ &\quad - \frac{\sin}{r} \left( 2\pi v t - k r - k \zeta^* + \frac{1}{2} k b + \frac{3}{2} k b \mu \right. \\ &\quad \left. + \arctg \frac{A v^3}{\pi (v^2 - v_0^2)} \right) \\ &\quad - \frac{\pi}{36} k b^3 \beta^2 A v \frac{\sqrt{1 + k^2 \zeta^{*2}}}{\zeta^{*4}} \times \\ &\quad \frac{\cos}{r} (2\pi v t - k r - k \zeta^* + \arctg k \zeta^*) \cdot \mu. \end{aligned} \right.$$

Bevor die Gleichungen (8) auf die Darstellung des Schalldrucks angewandt werden, sei die Berechnung von

$$\eta = \frac{2\pi b^3}{\sigma^{3/2}} \sum_n^{1, \infty} p_n^2 \left(1 + \frac{1}{2n}\right)$$

nachgeholt. Wenn  $n$  nicht zu groß ist, kann man

$$p_n = \int_{\mu_0}^1 P_n(\mu) d\mu$$

durch die Reihenentwicklung der Kugelfunktionen für die Umgebung des Poles ( $\mu = 1$ ) ausdrücken:

$$P_n(\cos \vartheta) = 1 - n(n+1) \sin^2 \frac{\vartheta}{2} + \dots$$

Wenn man nur Größen niederster Ordnung in  $\pi b^2 \vartheta_0^2 \equiv \sigma$  beibehält, bekommt man:

$$p_n^2 = \left(\frac{\sigma}{2\pi b^2}\right)^2 \left[1 - n(n+1) \frac{\sigma}{4\pi b^2} + \dots\right].$$

Diese Annäherung gilt offenbar nur, wenn  $n$  höchstens von der Größenordnung  $\frac{1}{\vartheta_0} \sqrt{\frac{\pi b^2}{\sigma}}$  ist. Wenn  $n > \frac{1}{\vartheta_0}$  ist, kann man die asymptotische Darstellung der Kugelfunktionen für große  $n$  benutzen, da  $\vartheta_0$  ein sehr kleiner Winkel ist:

$$P_n \sim \sqrt{\frac{2}{n\pi \sin \vartheta}} \sin \left[ \left(n + \frac{1}{2}\right) \vartheta + \frac{\pi}{4} \right].$$

Daher ist

$$p_n = \int_{\mu_0}^1 P_n(\mu) d\mu = \frac{P_n^{(\mu_0)} - P_{n+1}^{(\mu_0)}}{2n+1} \\ \sim \sqrt{\frac{2}{n\pi\vartheta_0}} \left[ \frac{1}{2n^2} \sin\left(n\vartheta_0 + \frac{\pi}{4}\right) - \frac{\vartheta_0}{n} \cos\left(n\vartheta_0 + \frac{\pi}{4}\right) \right], \\ p_n^2 \sim \frac{2}{\pi n \vartheta_0} \left[ \frac{1}{8n^4} + \frac{\vartheta_0^2}{2n^2} + \text{periodische Glieder} \right].$$

Die Summe über  $p_n^2$  für  $n=1$  bis  $n=\frac{1}{\vartheta_0}$  gibt nach den bekannten Summationsformeln  $\frac{11}{48} \frac{\sigma^{3/2}}{\pi \sqrt{\pi} b^3}$ , die Summe über die größeren  $n$ , wenn man sie durch ein Integral ersetzt:

$$\frac{9\sigma^{3/2}}{16\pi^2 \sqrt{\pi} b^3}.$$

Dabei ist die Summe über  $p_n^2/n$  und die „periodischen Glieder“ weggelassen, weil sie von höherer Größenordnung in  $\sigma$  ist. Man erhält demnach

$$\sum_n^{1,\infty} p_n^2 \sim \frac{\sigma^{3/2}}{2\pi b^3} \cdot \eta \sim \frac{\sigma^{3/2}}{2\pi b^3} \left( \frac{11}{24\sqrt{\pi}} + \frac{9}{8\pi\sqrt{\pi}} \right); \quad \eta \sim 0,46.$$

## § 2. Schalldruck auf den Resonator

Der Schalldruck, der hier als das Zeitmittel des Druckes definiert sei, ist

$$(9a) \quad Z = - \int_{(\sigma_1)} \overline{(p - p_0)} \cos(nz) d\sigma,$$

wobei das Integral über die gesamte Oberfläche des Resonators zu erstrecken ist.

Ebenso wie in I, § 5 ersetze ich dieses Integral durch Integrale über eine unendlich ferne Kugel ( $\sigma_3$ ) und eine unendlich kleine Kugel um die Quelle ( $\sigma_2$ ) durch Anwendung der Eulerschen Gleichungen:

$$(9b) \quad Z = \int_{\sigma_2 + \sigma_3} \overline{(p - p_0)} \cos(nz) d\sigma + \int \varrho \overline{v_z v_n} d\sigma,$$

was schließlich mit

$$\overline{p - p_0} = -\frac{1}{2} \varrho_0 \overline{(\text{grad}^2 \Phi - \frac{1}{a^2} \Phi^2)}$$

übergeht in:

$$(9c) \quad Z = -2\pi q_0 \int_{a_1(r_2 \rightarrow \infty)} d\mu \cdot \mu \cdot r^2 \left( \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)^2 + \pi q_0 \int_{a_2(r_2 \rightarrow 0)} d\mu_2 \cdot \mu_2 \cdot r^2 \left( \frac{\partial \Phi}{\partial r_2} \right)^2.$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (8) in (9c) erhalte ich:

$$(10) \quad \begin{aligned} Z = & \frac{q_0 \pi^3 b^3 \beta^4 A^3 \nu^2 \sqrt{(1+k^2 \zeta^{*2})(1+\frac{1}{4}k^4 \zeta^{*4})}}{162 \zeta^{*3}} \times \\ & \left\{ \cos \left[ 2k \zeta^* - \operatorname{arctg} k \zeta^* - \operatorname{arctg} \frac{2k \zeta^*}{2-k^2 \zeta^{*2}} \right] \right. \\ & - \frac{k^3 \zeta^{*3}}{\sqrt{1+\frac{1}{4}k^4 \zeta^{*4}}} \left( 1 - \frac{3}{10} k^2 \zeta^{*2} + \frac{1}{56} k^4 \zeta^{*4} \right) \times \\ & \left. \sin(k \zeta^* - \operatorname{arctg} k \zeta^*) \right\} \\ & - \frac{q_0 \pi^2 \beta^4 A^3 \nu^4 \sqrt{\sigma} \left( 1 + \frac{b}{2\zeta^*} \right) \sqrt{1+k^2 \zeta^{*2}}}{432 \eta \zeta^{*3}} \times \\ & \left\{ \cos \left[ 2k \zeta^* - \operatorname{arctg} k \zeta^* - \frac{kb}{2} \right] + \frac{b}{\zeta^*} \sqrt{\frac{1+\frac{1}{4}k^4 \zeta^{*4}}{1+k^2 \zeta^{*2}}} \times \right. \\ & \cos \left[ 2k \zeta^* - \operatorname{arctg} \frac{2k \zeta^*}{2-k^2 \zeta^{*2}} \right] + \frac{2k^3 \zeta^{*3}}{\sqrt{1+k^2 \zeta^{*2}}} \times \\ & \left. \left( 1 - \frac{1}{10} k^2 \zeta^{*2} + \frac{1}{280} k^4 \zeta^{*4} \right) \sin k \zeta^* \right\} \frac{\nu^2 - \nu_0^2}{(\nu^2 - \nu_0^2)^2 + \left( \frac{A \nu^3}{\pi} \right)^2} \\ & - \frac{q_0 \pi^2 \beta^4 A^3 \nu^4 \sqrt{\sigma} \left( 1 + \frac{b}{2\zeta^*} \right) \sqrt{1+k^2 \zeta^{*2}}}{432 \eta \zeta^{*3}} \times \\ & \left\{ \sin \left( 2k \zeta^* - \operatorname{arctg} k \zeta^* - \frac{kb}{2} \right) + \frac{b}{\zeta^*} \sqrt{\frac{1+\frac{1}{4}k^4 \zeta^{*4}}{1+k^2 \zeta^{*2}}} \times \right. \\ & \sin \left[ 2k \zeta^* - \operatorname{arctg} \frac{2k \zeta^*}{2-k^2 \zeta^{*2}} \right] - \frac{2k^3 \zeta^{*3}}{\sqrt{1+k^2 \zeta^{*2}}} \times \\ & \left. \left( 1 - \frac{1}{10} k^2 \zeta^{*2} + \frac{1}{280} k^4 \zeta^{*4} \right) \cos k \zeta^* \right\} \frac{A \nu^2}{\pi} \frac{1}{(\nu^2 - \nu_0^2)^2 + \left( \frac{A \nu^3}{\pi} \right)^2}. \end{aligned}$$

Hier ist nötigenfalls statt

$$1 - \frac{3}{10} k^2 \zeta^{*2} + \frac{1}{56} k^4 \zeta^{*4} : -3 \frac{d^2}{d(k \zeta^*)^2} \frac{\sin k \zeta^*}{k \zeta^*}$$

und statt

$$k \zeta^* \left( 1 - \frac{1}{10} (k \zeta^*)^2 + \frac{1}{280} k^4 \zeta^{*4} \right) : -3 \frac{d}{d k \zeta^*} \frac{\sin k \zeta^*}{k \zeta^*}$$

zu setzen.



Das erste resonanzunabhängige Glied in (10) stellt den Druck auf eine starre, unbewegliche Kugel dar; das zweite Glied ist der in der Nähe der Resonanzstelle antisymmetrische, das dritte Glied der symmetrische Teil des Schalldrucks.

Zum Vergleich mit der vorstehend entwickelten Theorie können nur diejenigen Beobachtungen von G. Hippe<sup>1)</sup> herangezogen werden, bei denen die „Reaktionskräfte“, d. h. der Rückstoß infolge Strahlbildung an der Resonatoröffnung, möglichst ausgeschaltet waren; vgl. G. Hippe, a. a. O., § 6 mit den Figg. 8—14. Hier sind im wesentlichen zwei Messungen in den Entfernungen Telephon-Resonator 4,58 und 5,10 cm mitgeteilt. Wegen dem Näherungscharakter der Theorie, die die Dimensionen von Resonator und Schallquelle als klein gegen ihren Abstand voneinander voraussetzt, ist ein eingehender quantitativer Vergleich zwischen Formel (10) und den Beobachtungen und damit eine Entscheidung über die Richtigkeit der Theorie, erst bei einem größeren Meßbereich, besonders in weiteren Entfernungen, aussichtsreich. Da mit einem zylindrischen Resonator mit Mundstück gearbeitet wurde, so ist die Möglichkeit einer weiteren Differenz zwischen Theorie und Messung gegeben. Schließlich ist es fraglich, ob sich an den Mundstücken der Resonatoren Ablösungserscheinungen (Wirbel- und Strahlbildung) völlig vermeiden lassen, wie es die Rechnung annehmen muß.

In der folgenden Diskussion bespreche ich § 6 der Arbeit von G. Hippe. Da bei kleineren  $k\zeta^*$ , was bei den Messungen erfüllt ist, die Klammer im Ausdruck der antisymmetrischen Kraft [vgl. Gl. (10)] positiv ist, so ist  $Z_{\text{asym}}$  für  $\nu < \nu_0$  positiv, und also eine Anziehung, da sich die Schallquelle auf der positiven  $z$ -Achse befindet; für  $\nu > \nu_0$  findet dagegen Abstoßung statt. Kurz vor bzw. nach der Resonanzstelle weist  $Z_{\text{asym}}$  ein Maximum bzw. Minimum auf. Die Klammer im Ausdruck der symmetrischen Kraft ist in dem genannten Bereich ebenfalls positiv;  $Z_{\text{sym}}$  ist demnach negativ und eine Abstoßung, die an der Resonanzstelle ein Maximum hat. Das resonanzunabhängige Glied ist eine Anziehung. Der angegebene Verlauf der drei Kraftglieder entspricht dem Schall-

1) G. Hippe, a. a. O.

druck auf eine resonierende Membran (vgl. Teil I) und ist im Einklang mit den Beobachtungen. Bei anderen Frequenzen und Abständen ist jedoch ein Umschlagen von Anziehung und Abstoßung zu erwarten.

Ferner hat Hippe die Proportionalität des Schalldrucks mit dem Quadrat der Amplitude der Telephonmembran im Einklang mit der vorliegenden Rechnung festgestellt.

Das resonanzunabhängige Glied des Schalldrucks (von Hippe „Schellbachsche Kraft“ genannt) hat Hippe dadurch gemessen, daß er die Öffnung des Resonators verstopfte und auf diese Weise die Resonanzglieder unterdrückte. Er erhielt eine Anziehung, die an der Resonanzstelle ( $\nu \sim 530$  Hertz) in 4,58 und 5,10 cm Abstand Telephonresonator ungefähr 0,003 bzw. 0,0015 dyn betrug und etwa proportional mit  $\nu^2$  verlief. Das letztgenannte Verhalten ergibt sich aus (10) daraus, daß die Klammer nahezu konstant bleibt, wenn die Frequenz nicht zu stark variiert wird; dann ist der Faktor  $\nu^2$  vor der Klammer ausschlaggebend. Das Verhältnis der Anziehungen in den beiden Entfernungen wird durch

$$\left(\frac{5,10}{4,58}\right)^5 \sim 1,7$$

gemäß (10) befriedigend wiedergegeben. Die Formel läßt einen Abfall mit der Entfernung ungefähr wie  $1/\zeta^{*4,5}$  erwarten ( $k\zeta^* < 1$ ). Mit den folgenden Daten: Radius der Telephonmembran  $\beta = 2,5$  cm; mittlerer Radius des Resonators  $b = 2,7$  cm (aus der Formel für die Resonanzfrequenz rückwärts berechnet);  $\nu_0 = 530$  Hertz; maximale Amplitude der Telephonmembran  $A = 0,01$  cm (diese Zahl ist nur angenommen; sie wird mit Hipples Angabe „relativ geringe Schallstärke“ vereinbar sein) erhalte ich für  $\zeta^* = 5$  cm:  $Z_{\text{Schellbach}} \sim 1,8 \cdot 10^{-3}$  dyn. Doch muß ausdrücklich bemerkt werden, daß diese Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung davon abhängt, daß in der Formel bei  $Z_{\text{Schellbach}}$   $\zeta^*$  (und nicht  $\zeta = \zeta^* + b$ ) geschrieben ist. Dies ist in der beabsichtigten Näherung, die nur das erste Glied mitnimmt, erlaubt, jedoch nicht zwangsläufig; wegen der 5. Potenz kann der Unterschied bei kleinen Entfernungen eine Größenordnung ausmachen. Die theoretischen Voraussetzungen sollten beim resonanzunabhängigen Teil des Schalldrucks im wesentlichen zutreffen. (In dem

Ausdruck der antisymmetrischen und symmetrischen Kraft ist — in dem ausschlaggebenden Gliede — das Auftreten von  $\zeta^*$  zwangsläufig; denn es wird bedingt durch die Luftbewegung in der Resonatoröffnung, und die Darstellung des Potentials durch den Greenschen Satz erfordert  $\zeta^*$ .)

In dem Bereich  $k\zeta^*: 0,45 \rightarrow 0,80$ , in dem wohl nur Beobachtungen angestellt wurden, nimmt die Klammer bei  $Z_{\text{asym}}$  langsam ab (von 1,21 auf 1,17), während sie bei  $Z_{\text{sym}}$  praktisch konstant ist ( $\sim 0,42$ ). Infolge des Faktors vor der Klammer gibt (10) dann einen Abfall von  $Z_{\text{asym}}$  mit nahezu der 3. Potenz, während  $Z_{\text{sym}}$  etwa wie  $1/\zeta^{*2,85}$  abnimmt. Die „Unsymmetrie“ der Resonanzkraft muß demnach mit wachsendem Abstand Telephonresonator etwas zunehmen; die „Unsymmetrie“ entnimmt man leicht den Kurven, die den Schalldruck (nach Abzug der resonanzunabhängigen Kraft) als Funktion von  $\nu$  geben; sie ist das Verhältnis der maximalen Abstoßung zur maximalen Anziehung, oder wie in Teil I begründet:

$$U \sim \frac{\left| Z_{\text{asym}}^{(m)} \right| + \left| \frac{1}{2} Z_{\text{sym}}^{(m)} \right|}{\left| Z_{\text{asym}}^{(m)} \right| - \left| \frac{1}{2} Z_{\text{sym}}^{(m)} \right|}.$$

(Der Index  $m$  bedeutet den Maximalwert, der für  $Z_{\text{asym}}$  für

$$\nu = \nu_0 \pm \frac{\lambda \nu_0}{2\pi}$$

und für  $Z_{\text{sym}}$  für  $\nu = \nu_0$  eintritt. (10) ergibt für  $\zeta^* = 4,5$  cm  $U \sim 1,95$ , für  $\zeta^* = 5,0$  cm  $U \sim 2,05$  und für  $\zeta^* = 8,0$  cm  $U \sim 2,2$ .

Hippe macht keine quantitativen Angaben über das Anwachsen der Unsymmetrie mit der Entfernung; aus den beiden mitgeteilten Kurven entnimmt man ein Anwachsen von etwa 2,5 auf 2,6. Größe und Anwachsen der Unsymmetrie scheinen demnach wenigstens in der Größenordnung getroffen zu sein. Mit den oben angegebenen Daten und dem Flächeninhalt der Resonatoröffnung  $\sigma \sim 0,5$  cm<sup>2</sup> und dem logarithmischen Dekrement  $\Delta \sim 0,135$  erhalte ich für das Maximum der antisymmetrischen Kraft bei  $\zeta^* = 5$  cm:  $7 \cdot 10^{-3}$  dyn, in naher Übereinstimmung mit der Messung;  $Z_{\text{sym}}^{(m)}$  ist ungefähr  $\frac{2}{3}$  mal so groß. Diese Übereinstimmung darf nur als eine solche der

Größenordnung nach aufgefaßt werden; denn die Größe der Telephonamplitude ist nicht vom Experimentator angegeben und aus der resonanzunabhängigen Kraft konnte sie nicht einwandfrei bestimmt werden. Man wird jedoch rückblickend sagen können, daß die Theorie der stetigen Potentialströmung auch auf diesem neu behandelten Gebiet die charakteristischen Züge wiedergibt.

Es seien noch einige Bemerkungen über Beobachtungen, bei denen Strahlbildung eine Rolle spielt, angefügt. Hippe beobachtete, daß bei geeigneter Erregung und Form des Mundstücks des Resonators die Abstoßung auf mehr als das Fünffache wachsen kann, wenn die Telephonamplitude im Verhältnis von 5:6 vergrößert wird. Für einen Ton wenig unterhalb der Resonanzstelle erhielt er bei schwachen Intensitäten eine Anziehung proportional der Schallintensität [wie es Gl. (10) fordert], bei größeren Intensitäten aber eine Umkehr und schließlich eine starke Abstoßung proportional der Schallintensität. In diesen beiden Fällen ist wohl das Stadium verfolgt, in dem sich der Übergang von dem Zustand, in dem vorwiegend stetige Potentialströmung vorliegt, zu ausgesprochener Strahlbildung vollzieht. — Erstaunlich ist vielleicht die Angabe Hippes, daß bei seinem akustischen Reaktionsapparat Kräfte bis 30 g-Gewicht auftreten können. Der Reaktionsapparat bestand aus einem Resonator mit geeignetem Mundstück, dessen Rückwand durch die erregende Telephonmembran gebildet wurde. Folgende rohe Überschlagsrechnung soll die beobachtete Größenordnung der Kräfte verständlich machen. Man wird annehmen können, daß hier die Druckverhältnisse an der Außenwand des Resonators gegenüber dem Innendruck zu vernachlässigen sind. Die Integration der Eulerschen Gleichungen über den Innenraum, wo die Strömung vermutlich stetig ist, ergibt dann für den Innendruck:

$$Z = - \int_{\text{(Innenwand)}} \overline{p - p_0} \cos(nz) d\sigma = + \int_{\text{(Öffnung)}} \overline{(p - p_0)} \cos(nz) d\sigma \\ + \int \rho \overline{v_z v_n} d\sigma - \int \frac{\partial \rho}{\partial t} \overline{v_n} d\tau.$$

Mit

$$\overline{p - p_0} = - \frac{1}{2} \rho_0 (\overline{\text{grad}^2 \Phi} - \frac{1}{a^2} \overline{\dot{\Phi}^2})$$

erhalte ich, wenn nur das Hauptglied beibehalten wird:

$$Z = -\frac{1}{2} \varrho_0 \sigma \overline{v_s^2} \Big|_{\text{Öffnung}} = -\frac{1}{2} \varrho_0 a^2 \sigma \cdot \left( \frac{v_s}{a} \right)^2 \sim 0,3 \cdot 10^7 \cdot \left( \frac{v_s}{a} \right)^2.$$

( $\sigma$  = Flächeninhalt der Öffnung  $\sim 0,5 \text{ cm}^2$ ;

$a$ : Schallgeschwindigkeit).

Wenn ich  $(v_s/a)^2$  zu  $10^{-2}$  annehme, was mir mit den experimentellen Verhältnissen vereinbar scheint, so erhalte ich gerade  $Z$  zu  $30 \cdot 10^3 \text{ dyn}$  oder  $30 \text{ g-Gewicht}$ . Man erkennt die Analogie der obigen Formel mit der bekannten Gleichung bei der Strömung einer inkompressiblen Flüssigkeit:

$$p_{\text{dynamisch}} = p_{\text{statisch}} - \frac{1}{2} \varrho v^2.$$

Es handelt sich hier also um einen Rückstoß in derselben Art wie etwa beim Segnerschen Wasserrade.

(Eingegangen 26. März 1927)

**6. Die Erdschvibration eine Folge  
der Sonnentätigkeit;  
von Richard Kolisko**

Zur Bestimmung der Horizontalintensität des Erdmagnetismus benützt man zur schnellen Bearbeitung größerer Gebiete einen um eine vertikale Achse frei drehbaren Magnetstab von der Polstärke  $M$  und läßt denselben um seine Ruhelage schwingen. Die Schwingungsdauer  $t$  ist gleich

$$(1) \quad \sqrt{\pi^2 \cdot H \cdot \frac{K}{M}},$$

worin bedeuten:

$t$  = Schwingungsdauer,

$\pi$  = Ludolphsche Zahl,

$H$  = Horizontalintensität des Erdmagnetismus am Meßort,

$K$  = Trägheitsmoment des Magnetstabes um seine Umdrehungsachse,

$M$  = magnetisches Moment des Magnetstabes.

Die Horizontalintensität ergibt sich aus obiger Formel (1)

$$(2) \quad H = \frac{t^2 \cdot M}{\pi^2 \cdot K}.$$

Wendet man diesen physikalischen Lehrsatz auf die Erde, die ja bekanntlich eine magnetische Kugel ist, an, so muß sich das magnetische Feld berechnen lassen. Bis jetzt sind aber nur ganz kleine Schwingungen der Erdumdrehungsachse mit einer 11jährigen Periode festgestellt worden, deren maximale Ausschläge am Pol etwa 16 Meter betragen und deren Erscheinung bis jetzt nicht erklärt werden konnte. Setzen wir in Formel (2) für die Polstärke  $M$  das magnetische Moment der Erde mit  $8 \cdot 10^{25}$  absoluten Einheiten, und für das Trägheitsmoment  $K$  das der Erde ein, so können wir aus obiger Formel (2) die Feldstärke berechnen, welche diese Schwingung erzeugt.

Das Trägheitsmoment der Erde ist:

$$(3) \quad J = \frac{m \cdot 8 \cdot \pi \cdot a^4 \cdot b}{15 \cdot g},$$

worin bedeuten:

$m$  = spezifisches Gewicht der Erde zu 5505 g nach Helmert,

$g$  = Erdbeschleunigung, im Mittel, mit 980,61 cm angenommen,

$a$  = große Erdhalbachse in Zentimetern mit 637,820.000 cm nach Helmert,

$b$  = kleine Erdhalbachse in Zentimetern, mit 635,684.000 cm mit einer Erdabplattung von  $\frac{1}{298,2}$  nach Helmert.

$H$  ergibt sich dann, bei Einsetzung des siderischen Sonnenjahres, mit 31,558 · 149.35 Sekunden und unter Berücksichtigung, daß  $1/t$  einem Zeitraum von etwa 11 Jahren entspricht, zu ungefähr  $6,5 \cdot 10^{-8}$  absoluten Einheiten.

Die Gravitationskonstante des Newtonschen Gesetzes hat fast dieselbe Größenordnung und zwar  $6,67 \cdot 10^{-8}$  Dyn.

Das Coulombsche Gesetz hat dieselbe Form wie das Newtonsche Gravitationsgesetz, nur kommt im Newtonschen Gesetz die Gravitationskonstante hinzu.

Setzt man für die auszurechnende Feldstärke die Größenordnung der Gravitationskonstante ein, so erhält man einen Zeitraum von 11,0591432 Jahren; derselbe entspricht dem Zeitintervalle, innerhalb welchem ein Maximum der magnetischen Erdstörungen durch Sonnenflecken zu verzeichnen ist. Nimmt man an, daß die Sonnentätigkeit auf allen Punkten derselben ungefähr gleich ist, was aber nicht ganz zutrifft, so käme man zu der Meinung, daß dieser Wechsel, vielmehr das Maximum, eintritt, wenn dieselben Erdpunkte sich denselben Sonnenpunkten gegenüberstehen. Man wäre dann in der Lage, die Rotationsdauer der Sonne um ihre Achse zu berechnen und erhält eine theopantische Gleichung, deren eine Unbekannte eine ganze Zahl sein muß, von der Form:

$$(4) \quad 11,0591432 \cdot y - x = 0,0591432,$$

worin bedeutet:

$y$  = das Verhältnis der Umlaufszeit der Erde um die Sonne zur Umdrehung der Sonne um ihre Achse ( $T$ ).



Bei verschiedenem  $x$  erhält man:

$x = 150$ ,  $T = 26$  Tage 22 Stunden 3 Min. 5,1 Sek.,

$x = 149$ ,  $T = 27$  „ 2 „ 23 „ 12,2 „ ,

$x = 148$ ,  $T = 27$  „ 6 „ 46 „ 41,35 „ .

Die Schwingungsdauer  $t$  mit etwa 33 Tagen ist gleich der auf unendlich kleine Schwingungen reduzierten Schwingungsdauer, da die Ausschlagsamplitude nur ein Bruchteil einer Bogensekunde groß ist.

Nach den neuesten Forschungen gilt das Biot-Savart'sche Gesetz für einen geraden Leiter auch für eine Kugel, wenn die gesamte ihr zufließende Elektrizitätsmenge berücksichtigt wird. Die Feldstärke ist gleich dem doppelten Gesamtstrom, gebrochen durch den Kugelhalbmesser.

Legen wir unsere gefundene Feldstärke der Rechnung zugrunde, so erhalten wir einen Gesamtstrom von 21,2 absoluten Einheiten. Aus den gemessenen Leitfähigkeiten und dem Potentialgefälle ergibt sich ein mittlerer Erdstrom von  $0,3 \cdot 10^{-16}$  absoluten Einheiten pro  $\text{cm}^2$ , während nach vorliegender Rechnung sich ein Erdstrom von  $0,30896904 \cdot 10^{-16}$  absoluten Einheiten einstellt.

(Eingegangen 22. April 1927)

## 7. *Über Messungen der Leuchtdauer der Atome; von Hans Kerschbaum*

(Hierzu Tafel III)

Über Messungen der Leuchtdauer der Atome liegen mannigfache Resultate vor (1—6). Es wurde bisher festgestellt, daß die Leuchtdauer eine spezifische Konstante des Elementes ist und zwar je eine bestimmte für die Bogenlinien und für die Funkenlinien eines Elementes. Eine systematische Ordnung der erhaltenen Werte ist jedoch nicht zu übersehen. Durch neue Erweiterung der Messungen sollte versucht werden, eine Übersicht zu erhalten. Die vorliegende Arbeit enthält die Messungen der Leuchtdauer der Erdalkalimetalle (Ca, Sr, Ba). Der Unterschied der Leuchtdauer der Bogen- und Funkenlinien eines Elementes bleibt bestehen, doch wurde bei Strontium und Barium ein weiterer Unterschied innerhalb der Funkenlinien eines Elementes gefunden. Die Gesamtübersichtstabelle am Schlusse der Arbeit zeigt, daß auch diese Messungen nicht genügen, eine systematische Ordnung der Werte für die Elemente herzustellen.

Die Methode der Messung der Leuchtdauer der Atome wurde bei dieser Arbeit unverändert gelassen (1, 2, 4). Geschwindigkeitsmessung und Schwärzungsmessung wurde gleichzeitig vorgenommen mit Hilfe zweier großer Steinheilspektrographen mit je drei Flintglasprismen und den Öffnungsverhältnissen 1:2,8 (Abklingungsmessung, zwei Zeissessare 50 cm Brennweite), 1:4,8 (Geschwindigkeitsmessung). Die Dopplerverschiebung wurde mit dem registrierenden Photometer von P. P. Koch gemessen, die Schwärzungsmessungen der Linie und des Vergleichskeiles mit dem Hartmannschen Mikrophotometer. Der Absorptionsindex der Flüssigkeit [vgl. letzte Arbeit (4)] für den Absorptionskeil (Winkel  $\beta$ ,  $\gamma = \tan \beta = 0,071$ ) wurde jeweils für die entsprechende Linie mit dem Spektralphotometer von König-Martens bestimmt. Die Berechnung

des Absorptionsindex für die auszuwertende Spektrallinie geschah wie in der letzten Arbeit(4) teils durch direkte Angleichung von Keil und Linie, teils durch Umrechnung. Als photographische Platte wurde die Platte Elur 22 von Ernst Lomberg A.-G. benutzt, die durch ihre hohe Empfindlichkeit, Schleierfreiheit und feines Korn ein angenehmes Arbeiten ermöglicht.

Zur Erzeugung von hellen Erdalkalikanalstrahlen wurde die schon früher genau beschriebene Methode (4) für die Alkali- strahlen benutzt. Geringfügige technische Änderungen brachten einige Erleichterungen. Die wichtigste Änderung war der Gebrauch eines Entladungsrohres aus Jenaer Supremaxglas, das durch seine Temperaturempfindlichkeit einen langen Gebrauch der Röhre ermöglichte. Die hohe Verdampfungstemperatur der Erdalkalisalze (Chloride) ergab eine noch größere Konstanz und eine längere Dauer der Strahlen als bei den Alkalistrahlen. Für die Aufnahmen wurden etwa je 2—3 Anoden benötigt (etwa 4 Stunden Belichtungszeit). Die Spannung wurde möglichst konstant gehalten (Kontrolle durch eine Funkenstrecke) und betrug bei den Elementen etwa 20—25000 Volt. Daß die Entladung fast ganz konstant war, zeigte sich in den Dopplerverschiebungsaufnahmen. Die verschobene Linie war sehr scharf, wodurch die Genauigkeit der Geschwindigkeitsmessung wesentlich zunahm. Bild 1, 2, 3 (Taf. III) gibt die Aufnahmen der Abklingung wieder. Die geringen Spuren von  $H_2$ ,  $N_2$ , die sich auf der Platte zeigen — von  $N_2$  erscheint nach langer Belichtung die Bande  $428\text{ }\mu\mu$  — sind nicht zu vermeiden. Doch zeigte die Geschwindigkeitsaufnahme, daß diese Verunreinigungen nur im Anfang während der Reinigung des Salzes auftreten, solange der Metallstrahl noch gar nicht eingesetzt hat. Kürzere Belichtungszeiten ließen diese Verunreinigungen fast ganz verschwinden.

Die Fehlergrenze dürfte bei vorsichtiger Schätzung etwa 15—20 Proz. sein, doch glaube ich annehmen zu dürfen, daß sie in Wirklichkeit im allgemeinen darunter liegt (vgl. die Ausführungen in der früheren Arbeit). (4)

Es wurden bei den einzelnen Elementen folgende Linien gemessen. Die eingeklammerten Linien wurden, da sie nur schwach auftraten, nicht exakt gemessen.

Calcium <sup>1)</sup>	Bogenlinie 4226 Å HS. $m = 1$ ;
	Funkenlinie 3933 Å II NS. $m = 2$ , 3968 Å II NS. $m = 2$ . Die Bogenlinien im blauen-blaugrünen Gebiet zeigten denselben Typus, treten jedoch für die Messung zu schwach auf.
Strontium	Bogenlinie 4607 Å HS. $m = 2$ .
	Funkenlinie 4077 Å, 4216 Å II NS. $m = 2$ , 4305 Å II NS. $m = 3$ , (4161 Å II NS. $m = 3$ ).
Barium	Funkenlinie 4554 Å II NS. $m = 2$ , 4934 Å II NS. $m = 2$ . (4900 Å, 4525 Å II NS. $m = 3$ ), 4130 Å I NS. $m = 4$ .

Um volle Sicherheit über die Richtigkeit der Zuordnung der Träger der Spektrallinien zu erhalten, wurden elektrische Ablenkungsaufnahmen hergestellt. Die Anordnung war die gleiche wie sie in den früheren Arbeiten angegeben wurde. (7, 8) Kondensatorfläche  $2 \times 3$  mm Abstand etwa 1 mm Feld 1800 bis 2500 Volt. Das Ergebnis der Messungen war die volle Bestätigung der oben angegebenen Zuordnung. Die Funkenlinien hatten untereinander alle gleiche Ablenkung. Bild 4 (Taf. III) gibt das Ablenkungsbild von Strontium wieder. Bemerkenswert ist, daß die Funkenlinien der Elemente praktisch vollkommen abgelenkt werden, d. h. daß im Beobachtungsraum gar keine Neuanregung bzw. ruhendes Leuchten von den Elementen vorhanden ist.

W. Wien hat in seiner Arbeit (9) über die magnetische Ablenkung der Spektrallinien dargestellt, daß, um eine vollständige Kenntnis über die Natur der Träger der Lichtemission zu erhalten, die spezifische Ladung der Teilchen zu messen ist. Das bedeutet, daß außer der elektrischen Ablenkung der Spektrallinien auch die magnetische untersucht werden muß. Als die Unterschiede in der Leuchtdauer der Funkenlinien bei den Erdalkalien auftraten, wurde versucht, auch die magnetische Ablenkung der Erdalkali zu erhalten, um eine etwaige Erklärung hervorzurufen. Leider führten diese Versuche zu keinem Erfolg. Durch das angelegte magnetische Feld wurden trotz Anwendung von Kompensationsfeldern und starkem Eisen-

1) Zuordnung nach Paschen-Götze, Seriengesetze der Linienspektren.

schutz die Entladungsverhältnisse in der Entladungsröhre so gestört, daß keine Erdalkalikanalstrahlen nach der bisherigen Methode erzeugt werden konnten. Vielleicht ist es möglich, mit Hilfe einer Entladungsröhre aus durchsichtigem Quarz und sehr starken Kompensationsfeldern die Entladung in gewohnter Weise und damit die magnetische Ablenkung zu erhalten. Es wurden wegen der hohen Kosten und der Unsicherheit des Gelingens die Versuche vorerst zurückgestellt. Sollten sie später für eine Deutung unerläßlich sein, könnten sie von neuem aufgenommen werden.

### Ergebnisse

Es wurde oben erwähnt, daß die Dopplerverschiebung, die zur Geschwindigkeitsmessung benutzt wurde, bei den Linien der Erdalkalimetalle besonders scharf und gut meßbar

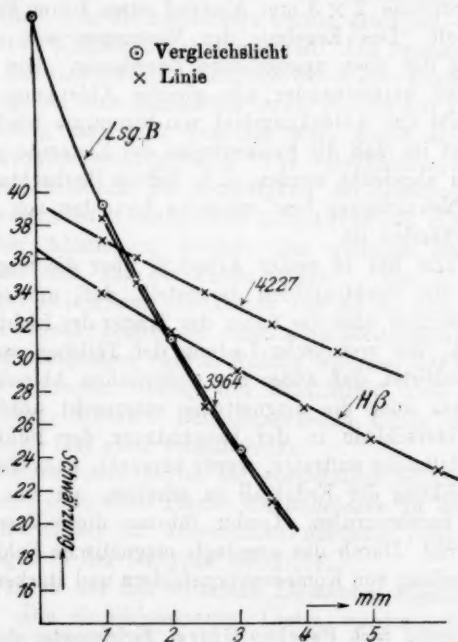


Fig. 1. Calcium

waren. Die Dopplerverschiebung wurde an allen oben genannten Linien (auch den eingeklammerten) gemessen und es ergaben sich folgende Durchschnittsgeschwindigkeiten für die verschie-

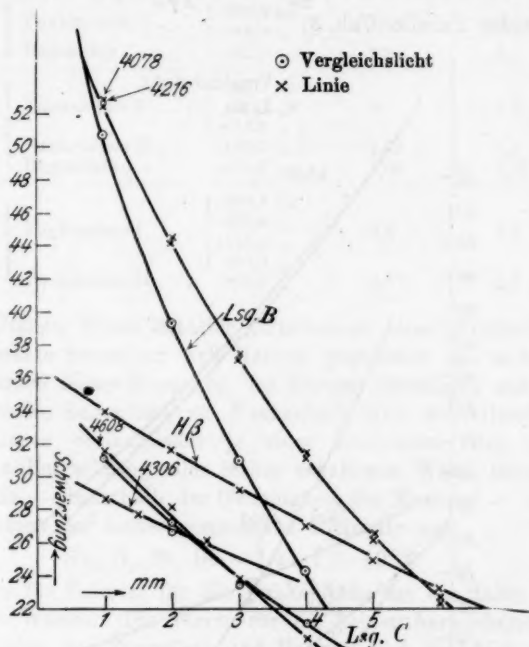


Fig. 2. Strontium

denen Elemente. Es wurden unter den einzelnen Funkenlinien keine Unterschiede festgestellt.

Tabelle 1

Element		$V \cdot 10^7$
Calcium	Funkenlinie . . . . .	3,13
	Bogenlinie . . . . .	2,1
Strontium	Funkenlinie . . . . .	1,9
	Bogenlinie . . . . .	1,4
Barium	Funkenlinie . . . . .	1,4
	Bogenlinie . . . . .	—

Über die Auswertung der Schwärzungsplatten ist früher (1, 4) alles Wesentliche gesagt. Die Figg. 1, 2, 3 geben je von

einer Platte die Ausmessung für die drei Elemente wieder. Als Mittelwert für  $2\alpha$  die Dämpfungskonstante ( $2\alpha = k\gamma v$ ) und  $T$  die Leuchtdauer  $\frac{1}{2\alpha} = T = \frac{1}{k\gamma v}$  ergaben sich die Werte folgender Tabelle (Tab. 2).

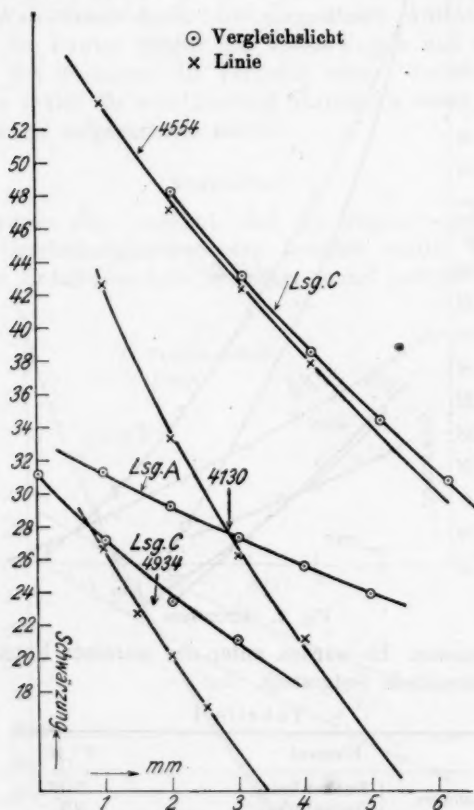


Fig. 3. Barium

Wie schon im Anfang gesagt, lassen auch diese Ergebnisse zusammen mit den früher erhaltenen Werten keine übersichtliche Ordnung noch augenfällige Anhaltspunkte für die theoretische Deutung zu. Das merkwürdigste Ergebnis der



Tabelle 2

Element		$2\alpha \cdot 10^{+7}$	$T \cdot 10^{-8}$
Calcium	Funkelinie . . . . { 393,3 $\mu\mu$	15,4	0,65
	Bogenlinie . . . . { 396,8 „		
		2,8	3,4
Strontium	Funkelinie I . . . { 407,7 $\mu\mu$	8	1,25
	Funkelinie II . . . { 421,5 „	2,78	3,6
	Bogenlinie . . . . { (416,5 „ )	5,05	1,98
Barium	Funkelinie I . . . { 493,4 $\mu\mu$	8,3	1,2
	Funkelinie II . . . { 413,0 „	3,7	2,7
	Bogenlinie . . . . { (490,0 „ )		
	Bogenlinie . . . . { 452,5 „		
	Bogenlinie . . . . { 455,4 „		

letzterhaltenen Werte ist der Unterschied einer Funkelinie der Elemente Strontium und Barium gegenüber den anderen Funkelinien dieser Elemente. Im übrigen bestätigen sich die Unterschiede Bogenlinie zu Funkelinie und die Gleichheit verschiedener Serienglieder je eines Elementes. Bei einer kritischen Betrachtung aller bisher erhaltenen Werte fällt die Gleichheit — innerhalb der Genauigkeit der Messung — aller Funkelinien der bisher gemessenen Elemente auf

$$(O_2, N_2, Sr, Ba \sim 1,2 - 1,3 \cdot 10^{-8}).$$

Der Wert für Calcium für die Funkelinien ist die Hälfte des sonstigen Wertes. Die Werte für die beiden herausfallenden Funkelinien des Strontium und Barium sind natürlich ganz verschieden von dem Einheitswert. Eine Entscheidung über die Realität oder die Zufälligkeit dieses Einheitswertes ist heute noch unmöglich.

#### Zusammenfassung

Es wurde auf Grund der schon früher beschriebenen Methode die Leuchtdauer der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium, Barium gemessen.

Ein Unterschied von je einer Funkelinie des Strontium und Barium gegenüber den anderen Funkelinien dieser Elemente wurde gefunden.

Die elektrische Ablenkung der Spektrallinien dieser Elemente wurde untersucht.

Nachstehende Tabellen geben eine Übersicht über die bisherigen Messungen der Leuchtdauer und der einzelnen Linien, an denen die Leuchtdauer gemessen wurde. Die mit einem Stern versehenen Werte wurden von E. Rupp gemessen.

Element	Gemessene Linien			
Wasserstoff	{ Balmerserie $H_\alpha$		$H_\beta$	$H_\gamma$
	{ Lymanserie	1216 Å	1021 Å	
Helium . . .	Bogenlinien	4472 Å	3889 Å	
Lithium . .	Bogenlinien	{ 6708 Å HS. 2 4132 Å I NS. 5	6103 Å I NS. 3	4603 Å I NS. 4
Stickstoff . .	{ Funkenlinien	5335 Å	5005 Å	443 $\mu\mu$ , 399 $\mu\mu$
	{ Bogenlinien	6610 „	4113 „	4105 Å
Sauerstoff .	{ Funkenlinien	467 $\mu\mu$ 459 $\mu\mu$	441 $\mu\mu$ 435 $\mu\mu$	419 $\mu\mu$
	{ Bogenlinien	6158 Å HS. 3	4368 Å I NS. 4	
Natrium . .	Bogenlinien	5889 Å HS. 2	4500 Å I NS. 7	
Kalium . . .	Bogenlinien	4044 Å HS. 3		
Calcium . .	{ Funkenlinien	3983 Å II NS. 2	3968 Å II NS. 2	
	{ Bogenlinien	4226 Å HS. 1		
Strontium .	{ Funkenl. I	4077 Å 4215 Å II NS. 2	(4161 Å II NS. 3)	
	{ Funkenl. II	4305 Å II NS. 3		
	{ Bogenlinien	4607 Å HS. 2		
Barium . . .	{ Funkenl. I	{ 4934 Å II NS. 2 (4900 Å	4130 Å I NS. 4	
	{ Funkenl. II	4554 Å II NS. 2	4525 Å NS. 3)	

$T \cdot 10^{-8}$

Element	W. Wien	H. Kerschbaum
Wasserstoff . { Balmerserie . . . . .	1,85	1,84
	{ Lymanserie . . . . .	0,67
Helium . . . . .	1,84	—
Lithium . . . . .	—	6,51 (5,2*)
Stickstoff . . { Funkenlinie . . . . .	—	1,35
	{ Bogenlinie . . . . .	9,45
Sauerstoff . . { Funkenlinie . . . . .	1,53	1,53
	{ Bogenlinie . . . . .	14,9
Natrium . . . . .	—	3,7
Kalium . . . . .	—	2,9*
Calcium . . . { Funkenlinie . . . . .	—	0,65
	{ Bogenlinie . . . . .	3,4
Strontium . . { Funkenlinie I . . . . .	—	1,25
	{ Funkenlinie II . . . . .	3,6
	{ Bogenlinie . . . . .	1,98
Barium . . . . { Funkenlinie I . . . . .	—	1,2
	{ Funkenlinie II . . . . .	2,7
Quecksilber . { Bogenlinie . . . . .	1,82	—
	2536 Å . . . . .	9,8

Hrn. Geheimen Rat Prof. W. Wien danke ich für das Interesse an dieser Arbeit und für die Überlassung seiner Apparate.

München, Physikal. Institut der Universität, April 1927.

---

**Literaturverzeichnis**

*Über Messungen der Leuchtdauer*

- 1) W. Wien, Ann. d. Phys. **60**. S. 597. 1919.
- 2) W. Wien, Ann. d. Phys. **66**. S. 229. 1920.
- 3) W. Wien, Ann. d. Phys. **73**. S. 483. 1924.
- 4) H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. **79**. S. 465. 1926.
- 5) E. Rupp, Ann. d. Phys. **80**. S. 528. 1926.
- 6) W. Wien, Ann. d. Phys. (erscheint demnächst).

*Elektrische Ablenkung der Spektrallinien*

- 7) W. Wien, Ann. d. Phys. **69**. S. 325. 1922.
- 8) H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. **79**. S. 477. 1926.

*Magnetische Ablenkung der Spektrallinien*

- 9) W. Wien, Ann. d. Phys. **81**. (Ergänzungsheft 1926.)

(Eingegangen 13. April 1927)

---

**8. Eine Ableitung des Gesetzes von  
Wiedemann-Franz aus dem zweiten Hauptsatz;  
von A. March**

Bekanntlich vermochte die von Drude begründete Elektronentheorie der Metalle eine sehr einfache Erklärung des Gesetzes von Wiedemann-Franz-Lorenz zu geben. Nimmt man mit Drude für die mittlere kinetische Energie der freien Metallelektronen den Äquipartitionswert  $\frac{3}{2} k T = \alpha T$  an, so erhält man für das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  zu der mit der Temperatur  $T$  multiplizierten elektrischen Leitfähigkeit  $k$  den Wert  $\frac{4}{3} \left( \frac{\alpha}{e} \right)^2$ , also eine von der Natur des Metalles unabhängige Konstante. Das entspricht insofern den Beobachtungen, als für die verschiedenen Metalle das Verhältnis  $\lambda/kT$  sich tatsächlich oberhalb bestimmter Temperaturen als annähernd konstant erweist. Die Konstante ist allerdings nicht für alle Metalle genau dieselbe, stimmt aber — was als eine besonders eindrucksvolle Bestätigung der Theorie gelten kann — in der Größenordnung mit dem theoretischen Wert  $\frac{4}{3} \left( \frac{\alpha}{e} \right)^2$  überein. Im Gebiet tiefer Temperaturen nimmt  $\lambda/kT$  mit  $T$  ab<sup>1)</sup> und wird für den Zustand der Überleitfähigkeit Null. Hier versagt also der Ansatz  $\frac{m}{2} v^2 = \alpha T$ ; doch ließe sich die Drudesche Theorie wenigstens formell auch für tiefe Temperaturen dadurch retten, daß die mittlere Energie  $E = \frac{m v^2}{2}$  in der Abhängigkeit von  $T$  unbestimmt gelassen wird. Es ginge dann der Ausdruck Drudes für die elektrische Leitfähigkeit  $\frac{1}{2} \frac{n e^2 l}{m v}$  über in  $k = \frac{n e^2 l}{2 \sqrt{2 m E}}$  und der für die Wärmeleitfähigkeit in

1) Vgl. darüber das vorzügliche Referat von W. Meissner, Jahrb. d. Radioakt. 17. S. 229. 1920.

$$\lambda = \frac{1}{3} n l v \frac{dE}{dT} = \frac{1}{3} n l \sqrt{\frac{2E}{m}} \frac{dE}{dT}.$$

Für das Verhältnis  $\lambda/kT$  würde daraus folgen

$$\frac{\lambda}{kT} = \frac{4}{3e^2} E \frac{dE}{dT} = \frac{2}{3e^2} \frac{dE^2}{dT},$$

ein Ausdruck, der durch geeignete Wahl von  $E$  als Funktion von  $T$  den Beobachtungen angepaßt werden könnte. In dieser Richtung bewegt sich ein Ansatz Herzfelds<sup>1)</sup>, der für  $E$  den quantentheoretischen Ausdruck  $\frac{3}{2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$  versuchte.

Es haftet indessen der Drudeschen Annahme von freien Metallelektronen auf jeden Fall insofern eine prinzipielle Schwierigkeit an, als nach ihr die Elektronen an der Wärmebewegung beteiligt wären, während sich tatsächlich die spezifische Wärme der Metalle allein aus den Schwingungen der Atome erklären läßt. Auf diese Schwierigkeit wurde seiner Zeit von F. A. Lindemann<sup>2)</sup> nachdrücklich hingewiesen. Man könnte ihr durch die Annahme entgehen, daß die Energie der Elektronen von der Temperatur weitgehend unabhängig sei, ein Ausweg, den W. Wien<sup>3)</sup> wählte, der aber den offenbaren Nachteil hat, daß man dabei von vornherein auf ein Verständnis des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes verzichten muß. Es war bei dieser Sachlage verständlich, daß von einer Seite<sup>4)</sup> die Vorstellung von freien Elektronen überhaupt abgelehnt und eine „Kontakthypothese“ der elektrischen Leitung in Vorschlag gebracht wurde, wonach es zwischen den Atomen bei ihren Zusammenstößen zu einem Übertritt von Elektronen kommen soll. Diese Annahme erscheint durchaus plausibel; es dürfte aber schwierig sein, sie ohne Zuhilfenahme einer Reihe von Zusatzhypthesen zu einer Theorie auszubauen, aus der man mehr als rein qualitative Schlüsse ziehen könnte. Eine Erklärung des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes vermochte Benedicks bisher nicht zu geben. Auf die große Reihe der übrigen Versuche (v. Hauer,

1) K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. 41. S. 27. 1913.

2) F. A. Lindemann, Phil. Mag. 29. S. 127. 1915.

3) W. Wien, Columbia-Vorlesungen, S. 29.

4) C. Benedicks, Jahrb. d. Radioakt. 14. S. 471. 1917.

Wereide, Casewell, Watermann u. a.), die in den letzten 15 Jahren unternommen wurden und das Problem der metallischen Leitung immer wieder von einer anderen Seite angriffen, ohne doch zu einer endgültigen Erklärung zu gelangen, soll hier nicht näher eingegangen werden. Die Bedeutung des einen oder anderen Ansatzes soll nicht unterschätzt werden; einer strengen Kritik hält aber kein einziger Versuch stand, und es muß unumwunden zugegeben werden, daß wir bis heute über die Kenntnis rein empirischer Gesetzmäßigkeiten nicht hinausgekommen sind und auch nicht eine Erscheinung der metallischen Leitung sicher zu erklären vermögen. Das einzige Gesetz, das anfangs einer Erklärung zugänglich schien, ist das von Wiedemann-Franz. Die Drudesche Theorie dieses Gesetzes war nicht aufrecht zu erhalten. Es liegt aber die Frage nahe, ob sich denn nicht eine Beziehung, die durch ihre merkwürdige Einfachheit auffällt, ohne Zuhilfenahme irgendwelcher Hypothesen aus einem allgemeinen Prinzip ableiten läßt. Tatsächlich ergibt sich, wie im folgenden gezeigt werden soll, daß das Gesetz in einer etwas allgemeineren Form aus dem 2. Hauptsatz der Wärmelehre gefolgert werden kann, ohne daß eine andere Annahme gemacht werden müßte als die, daß die thermische Leitung der Metalle durch Elektronen vermittelt wird.

Es seien zwei leitende Körper von unendlich großer Wärme- und Ladungskapazität auf den Temperaturen  $T$  und  $T + dT$ . Wir denken uns die Körper durch einen Leiter von der Länge  $dl$  und dem Querschnitt 1 miteinander verbunden. Die thermische und elektrische Leitfähigkeit des Leiters seien  $\lambda$  und  $k$ . Es fließt dann in der Sekunde eine Wärmemenge  $q = \lambda \frac{dT}{dl}$  vom heißeren auf den kälteren Körper über. Aus dem 2. Hauptsatz ist zu schließen, daß aus diesem Wärmeübergang, wenn es gelingen würde, ihn reversibel vorzunehmen, die maximale Arbeit  $A = q \frac{dT}{T}$  zu gewinnen ist. Nun ist die Möglichkeit, den Übergang auf reversible Weise zu vollziehen, gegeben; da nämlich nach Voraussetzung der Wärmetransport durch Elektronen vermittelt wird, so fließt mit der Wärme zugleich ein elektrischer Strom  $i$  und wir gewinnen die maximale Arbeit  $A$ , indem wir die Energie des Stromes ausnützen.

Diese Energie, als Produkt aus Stromstärke und Spannung ist  $\frac{i^2 dl}{k}$ , so daß sich zunächst ergibt

$$(1) \quad \frac{i^2 dl}{k} = q \frac{dT}{T}.$$

Es sei nun  $Z$  die Zahl der Elektronen, die in der Sekunde durch den Querschnitt gehen und  $E$  die mittlere Energie eines Elektrons. Dann ist  $q = Z \cdot E$  und  $i = Z \cdot e = \frac{q}{E} \cdot e$ . Gleich. (1) geht damit über in

$$\frac{q^2}{E^2 k} e^2 dl = q \frac{dT}{T},$$

oder, nach Einführung von  $q = \lambda \frac{dT}{dl}$ , in

$$\frac{\lambda}{k} \frac{dT}{dT} \frac{e^2}{E^2} dl = \frac{dT}{T},$$

woraus

$$(2) \quad \frac{\lambda}{k T} = \frac{1}{e^2} \left( \frac{E}{T} \right)^2$$

folgt. Diese Gleichung spricht das Wiedemann-Franzsche Gesetz in der allgemeinsten Form aus. Nimmt man im besonderen für die Energie  $E$  den Äquipartitionswert  $\alpha T$  an, so ergibt sich die spezielle Form  $\frac{\lambda}{k T} = \left( \frac{\alpha}{e} \right)^2$ , in der das Gesetz bisher ausgesprochen worden ist. Übrigens bemerkt man, daß der von Drude berechnete Wert der Konstante,  $\frac{4}{3} \left( \frac{\alpha}{e} \right)^2$ , nicht richtig ist. Lorentz fand, bei Berücksichtigung der Maxwell'schen Verteilung, für den Faktor den Wert  $\frac{8}{9}$ , der mit dem hier aus dem 2. Hauptsatz abgeleiteten Wert 1 besser übereinstimmt. Der Punkt ist indessen von nebensächlicher Bedeutung. Wesentlicher ist die Feststellung, daß es für die Erklärung des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes der Annahme von freien Elektronen, die sich zwischen den Atomen wie Gasmoleküle bewegen, gar nicht bedarf. Denn das in der gegebenen Ableitung eingeführte  $E$  muß ja durchaus nicht als die mittlere Energie eines freien Elektrons aufgefaßt werden, sondern kann ebensogut im Sinne der Kontakthypothese den Teil der Atomenergie bedeuten, der bei der Temperatur  $T$  durchschnittlich mittels eines Elektrons auf ein anderes Atom übertragen wird. Bei dieser Auffassung ist allerdings

der für hohe Temperaturen sicher gültige Äquipartitionswert von  $E$  nicht mehr unmittelbar verständlich. Es sei aber in diesem Zusammenhang auf eine Arbeit M. Plancks<sup>1)</sup> vom Jahre 1913 verwiesen, in der das statistische Gleichgewicht zwischen Oszillatoren, Elektronen und Strahlung untersucht wird und die für die Energie der von den Oszillatoren abgegebenen Elektronen den Wert  $\frac{3}{2} k T$  ergibt.

Gegen die angestellten Überlegungen könnte man den naheliegenden Einwand erheben, daß wir uns mit dem Wärmeübergang einen elektrischen Strom verbunden dachten, während doch bekanntlich in Wirklichkeit ein Wärmeausgleich niemals eine elektrische Aufladung der Körper, zwischen denen die Wärme übergeht, zur Folge hat. Diese Tatsache erklärt sich daraus, daß in Wirklichkeit der Leiter beim Wärmeübergang stets von zwei gleich starken entgegengesetzt gerichteten Strömen durchflossen wird, die verschieden große Wärmemengen transportieren. Der eine Strom, der vom heißeren zum kälteren Körper fließt, führt die Wärmemenge  $q_1$ , der andere, der die entgegengesetzte Richtung hat, die Wärmemenge  $q_2 < q_1$  mit sich. Die tatsächliche Wärmemenge, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt geht, ist daher  $q_1 - q_2 = \lambda \frac{dT}{dV}$ , während die Stärke des elektrischen Stromes gleich Null ist. Der Gegenstrom hebt die Potentialdifferenz auf, die durch den ersten Strom allein hervorgerufen würde. Es scheint demnach keine Möglichkeit gegeben, den Wärmeausgleich, wie wir das angenommen haben, so vor sich gehen zu lassen, daß die Elektronen nur in einer Richtung fließen. Das ist an sich gewiß richtig. Aber der Einwand besagt im Grunde nur, daß der Wärmeausgleich eben normalerweise irreversibel vor sich geht und daher keine Arbeit gewinnen läßt. Soll er sich reversibel vollziehen, so müssen wir die Wärme zwischen zwei Körpern übergehen lassen, denen eine unendlich große Ladungskapazität zukommt. Dann verhindern wir nämlich das Zustandekommen des Gegenstromes, weil der direkte Strom keine Potentialdifferenz hervorzurufen vermag und wir haben den Fall vor uns, an den wir unsere Betrachtungen anknüpfen.

1) M. Planck, Berl. Ber. S. 350, 1913.



Was die erhaltene Beziehung (2) betrifft, so könnte man versucht sein, sie dazu zu verwenden, um aus den gemessenen Werten von  $\lambda/kT$  die Energie  $E$  in der Abhängigkeit von  $T$  zu bestimmen. Aber es ist zu bedenken — ein Punkt, auf den bereits 1907 Königsberger<sup>1)</sup> hingewiesen hat —, daß die Wärmeleitung der Metalle nicht allein durch Elektronen vermittelt wird, sondern zum Teil sicher durch denselben Vorgang wie in Isolatoren zustande kommt. Es ist daher die tatsächlich beobachtete Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  als Summe zweier Leitfähigkeiten aufzufassen, nämlich der eigentlichen metallischen Leitfähigkeit  $\lambda_m$  und einer Leitfähigkeit  $\lambda_k$ , die mit der Wärmeübertragung durch Elektronen nichts zu tun hat. Die Gleichung (2) bezieht sich selbstverständlich auf  $\lambda_m$ , während die Messungen die Summe  $\lambda_m + \lambda_k$  ergeben. Es ist daher aus den gemessenen Werten von  $\lambda/kT$  ein Schluß auf die Energie nicht möglich, solange es nicht gelingt,  $\lambda_m$  und  $\lambda_k$  voneinander zu trennen. Die Frage dieser Trennung ist eingehend von A. Eucken<sup>2)</sup> sowie W. Meissner<sup>3)</sup> diskutiert worden. Zweifellos ist, daß bei tiefen Temperaturen die nichtmetallische Leitfähigkeit gegenüber der Elektronenwärmeleitfähigkeit sehr ins Gewicht fällt. Für hohe Temperaturen dagegen schließt Eucken aus der Tatsache, daß die Wärmeleitfähigkeit eines Salzkristalls bei Zimmertemperatur ungefähr 50mal kleiner ist als die eines gut leitenden Metalls, daß  $\lambda_k$  gegenüber  $\lambda_m$  vernachlässigt werden könne, die gemessenen  $\lambda/kT$  daher als  $\lambda_m/kT$  aufzufassen seien. Es ergibt sich aber dann die folgende Schwierigkeit: nach den Messungen liegt  $\lambda/kT$  für gut leitende Metalle und hohe Temperaturen zwischen  $2,20$  und  $2,40 \cdot 10^{-8}$  elmag. Einheiten; andererseits ergibt der 2. Hauptsatz für  $\frac{\lambda}{kT}$ , wenn man  $E = \alpha \cdot T$  annimmt, den Wert  $\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 = 1,67 \cdot 10^{-8}$  elmag. Einheiten. Danach wäre also, wenn man nicht den Ansatz  $E = \alpha \cdot T$  fallen lassen will, anzunehmen, daß bei hohen Temperaturen ungefähr 20 bis 30 Proz. der gesamten Wärmeleitung nicht durch Elektronen zustande kommt. Das erscheint allerdings etwas viel, wenn man die beobachtete Größenordnung

1) J. Königsberger, Phys. Ztschr. 8. S. 237. 1907.

2) A. Eucken, Ztschr. f. phys. Chem. 111. S. 431. 1924.

3) W. Meissner, Ztschr. f. Phys. 2. S. 373. 1920.

der Leitfähigkeit in Kristallen bedenkt. Aber es ist möglich, ja erscheint sogar wahrscheinlich, daß ein Kristall und ein Metall sich in bezug auf  $\lambda_k$  ganz verschieden verhalten, so daß von der Wärmeleitfähigkeit eines Kristalls nicht ohne weiteres auf die eines Metalls geschlossen werden darf. Schließlich neigt doch auch Eucken der Ansicht zu, daß  $\lambda_m/kT$  bei hohen Temperaturen für alle Metalle denselben Wert haben müsse, eine Forderung, die von den gemessenen  $\lambda$  nicht erfüllt wird, was eben dafür spricht, daß  $\lambda_k$  nicht vernachlässigt werden darf. Eine sichere Entscheidung der Frage scheint indessen vorderhand nicht möglich. Es ist ja am Ende auch denkbar, daß die Annahme  $E = \frac{3}{2}k \cdot T$  nicht zutrifft und etwa durch  $E = 2kT$  zu ersetzen ist, was den Beobachtungen vorzüglich entsprechen würde. Aber solange nicht Experimente eindeutig dagegen sprechen, wird man doch die Annahme  $E = \frac{3}{2}kT$  für die wahrscheinlichste halten und diesen Ansatz für tiefe Temperaturen etwa im Sinne Herzfelds erweitern.

Innsbruck, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 30. April 1927)

**9. Bemerkung zu den verschiedenen Ausführungsformen der Kohlrauschschen Methode zur Bestimmung des Leitverhältnisses von Metallen; von H. Diesselhorst**

In der letzten seiner Arbeiten über die Wärmeleitfähigkeit der Gase, wendet sich Sophus Weber<sup>1)</sup> gegen eine Äußerung von W. Meissner<sup>2)</sup> über die Beziehung zwischen zwei verschiedenen Ausführungsformen der Kohlrauschschen Methode zur Bestimmung des Verhältnisses der Wärmeleitung und elektrischen Leitung von Metallen. Die eine Methode ist von Weber ausgearbeitet<sup>3)</sup> und geht in der Idee auf eine Mitteilung von Knudsen<sup>4)</sup> zurück, während die andere in der Idee von mir herrührt<sup>5)</sup> und in etwas anderer Form von Meissner ausgearbeitet ist.<sup>6)</sup> Von Hrn. Meissner dazu aufgefordert, lege ich gern meinen Standpunkt in der Angelegenheit dar.

Die Bemerkung von S. Weber, daß bei Kohlrausch und Diesselhorst einzelne Temperaturen des geheizten Stabes, dagegen bei Knudsen und Weber die mittlere Temperatur und eine Wärmemenge gemessen werden und daß weiter die erste Methode lange dicke Stäbe voraussetze, die zweite aber auf dünne Drähte anwendbar sei, kann sich nur auf die ursprünglich von Jäger und Diesselhorst angeführte Kohlrauschsche Methode beziehen. Die 1902 von mir angegebene Ausführungsform mißt ebenfalls die mittlere Temperatur durch den elektrischen Widerstand und ist speziell für kleine Material-

1) Sophus Weber, Ann. d. Phys. 82. S. 480 Anm. 1927.

2) W. Meissner, Jahrb. d. Radioakt. 17. S. 235. 1920.

3) S. Weber, Ann. d. Phys. 54. S. 165. 1917.

4) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 34. S. 624. 1911.

5) Tätigkeitsbericht der Phys.-Techn. Reichsanstalt, Zeitschr. f. Instrumentenkde. 22. S. 115. 1902 und 23. S. 115. 1903.

6) W. Meissner, Ann. d. Phys. 47. S. 1001. 1915.

mengen gedacht, hat also eben diese von Weber hervor-  
gehobenen Punkte mit seiner Methode gemein. Daher scheint  
mir beiden Methoden tatsächlich dieselbe Idee zugrunde zu  
liegen, nämlich durch Verkleinerung der Dimensionen die  
äußere Wärmeabgabe herabzudrücken und die dann eintretende  
Schwierigkeit der Temperaturmessung durch Bestimmung des  
mittleren Widerstandes zu umgehen.

Trotzdem sehe ich in der Behandlung und Durchführung  
so viel Unterschiede, daß ich weit davon entfernt bin, beide  
Verfahren für identisch zu erklären, was wohl auch keines-  
wegs die Meinung Meissners war. Insbesondere haben  
Knudsen und Weber die Methode tatsächlich auf dünne  
Haardrähte angewandt, während meinen ersten Versuchen ein  
Stäbchen von 2 mm Durchmesser und 15 mm Länge zu-  
grunde lag.

(Eingegangen 25. April 1927)

---

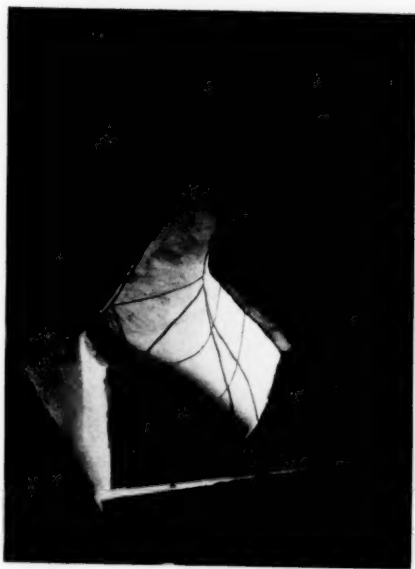


Fig. 7

U. Adelsberger



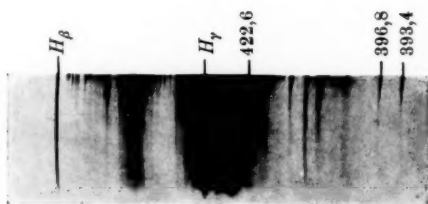


Bild 1. Calcium

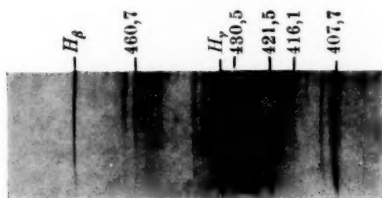


Bild 2. Strontium

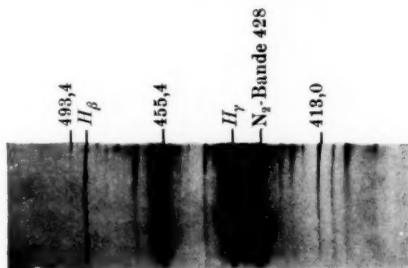


Bild 3. Barium

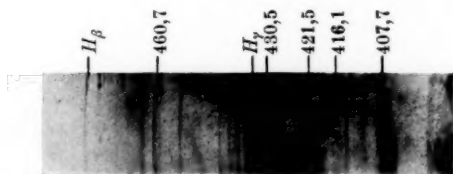


Bild 4. Strontium (Ablenkung)